

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-265229

(43)Date of publication of application : 26.09.2000

(51)Int.Cl.

C22C 19/00  
H01M 4/38  
H01M 10/30

(21)Application number : 11-070484

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 16.03.1999

(72)Inventor : KONO RYUKO

SAKAI ISAO

YOSHIDA HIDENORI

INABA TAKAMICHI

YAMAMOTO MASAACKI

(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY AND SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

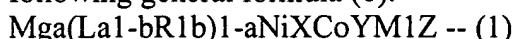
PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the flatness characteristic of equilibrium pressure at the occlusion and release of hydrogen and also to reduce pressure difference by providing a specific composition consisting of Mg, La, two or more kinds among rare earth elements including Y, Ni, Co, and one or more elements selected from among Mn and other twelve elements.

SOLUTION: The hydrogen storage alloy has a composition represented by general formula  $Mg(La_{1-b}R_{1b})_{1-a}NiXCoYM_1Z$  [where R1 means two or more elements selected from rare earth elements including Y and Ce content based on the total content of R1 and La is regulated to <20 wt.%; M1 means one or more elements selected from Mn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P, and B; and  $0.15 < a < 0.35$ ,  $0.55 \leq b \leq 0.95$ ,  $0 \leq Y \leq 1.5$ ,  $0 \leq Z \leq 0.2$  and  $2.9 < X+Y+Z < 3.5$  are satisfied]. Because the secondary battery having a cathode containing this alloy can maintain high working voltage over a long period at electric discharge, discharge capacitance and charge-and-discharge cycle life can be improved.

## CLAIMS

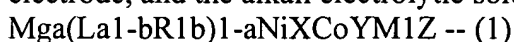
## [Claim(s)]

[Claim 1] The hydrogen storing metal alloy characterized by having the presentation expressed with the following general formula (1).



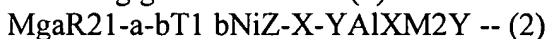
However, R1 is at least two kinds of elements chosen from the rare earth elements containing Y. And Ce content to said R1 and said total amount of La is less than 20 % of the weight. At least one kind of element with which M1 is chosen from Mn, Fe, V, Cr, Nb, aluminum, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P, and B, Atomic ratios a, b, X, Y, and Z are specified as  $0.15 < a < 0.35$ ,  $0.55 \leq b \leq 0.95$ ,  $0 \leq Y \leq 1.5$ ,  $0 \leq Z \leq 0.2$ , and  $2.9 < X+Y+Z < 3.5$ , respectively.

[Claim 2] The rechargeable battery characterized by having the separator infixed between the positive electrode, the negative electrode containing the hydrogen storing metal alloy which has the presentation expressed with the following general formula (1), and said positive electrode and said negative electrode, and the alkali electrolytic solution.



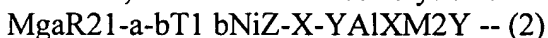
However, R1 is at least two kinds of elements chosen from the rare earth elements containing Y. And Ce content to said R1 and said total amount of La is less than 20 % of the weight. At least one kind of element with which M1 is chosen from Mn, Fe, V, Cr, Nb, aluminum, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P, and B, Atomic ratios a, b, X, Y, and Z are specified as  $0.15 < a < 0.35$ ,  $0.55 \leq b \leq 0.95$ ,  $0 \leq Y \leq 1.5$ ,  $0 \leq Z \leq 0.2$ , and  $2.9 < X+Y+Z < 3.5$ , respectively.

[Claim 3] The hydrogen storing metal alloy characterized by having the presentation expressed with the following general formula (2).



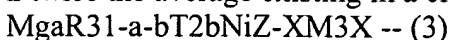
However, R2 is at least one kind of element chosen from the rare earth elements containing Y. And at least one kind of element with which La content is less than 55 % of the weight, and T1 is chosen from calcium, Ti, Zr, Hf, Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, and Ba, At least one kind of element with which M2 is chosen from Co, Mn, Fe, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P, and S, Atomic ratios a, b, X, Y, and Z are specified as  $0.1 \leq a < 0.3$ ,  $0 \leq b \leq 0.3$ ,  $0.2 < X < 0.7$ ,  $0.1 \leq Y \leq 3.0$ , and  $3.25 \leq Z \leq 4.5$ , respectively.

[Claim 4] The rechargeable battery characterized by having the separator infixed between the positive electrode, the negative electrode containing the hydrogen storing metal alloy which has the presentation expressed with the following general formula (2), and said positive electrode and said negative electrode, and the alkali electrolytic solution.



However, R2 is at least one kind of element chosen from the rare earth elements containing Y. And at least one kind of element with which La content is less than 55 % of the weight, and T1 is chosen from calcium, Ti, Zr, Hf, Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, and Ba, At least one kind of element with which M2 is chosen from Co, Mn, Fe, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P, and S, Atomic ratios a, b, X, Y, and Z are specified as  $0.1 \leq a < 0.3$ ,  $0 \leq b \leq 0.3$ ,  $0.2 < X < 0.7$ ,  $0.1 \leq Y \leq 3.0$ , and  $3.25 \leq Z \leq 4.5$ , respectively.

[Claim 5] The hydrogen storing metal alloy characterized by having the presentation expressed with the following general formula (3), and 70% or more of fields whose Mg concentration per unit area is 0.5 to 2 twice the average existing in a cross section.



However, R3 is at least one kind of element chosen from the rare earth elements containing Y. At least one kind of element with which T2 is chosen from calcium, Ti, Zr, and Hf, At least one kind of element with which M3 is chosen from Co, Mn, Fe, aluminum, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, Li, P, and S, Atomic ratios a, b, X, and Z are specified as  $0.2 \leq a \leq 0.35$ ,  $0 \leq b \leq 0.3$ ,  $0 < X \leq 2.0$ , and  $3 \leq Z \leq 3.8$ , respectively.

[Claim 6] The rechargeable battery characterized by having the separator infixed between the negative electrode containing the hydrogen storing metal alloy with which it has the presentation expressed in the following general formula (3) as a positive electrode, and 70% or more of fields whose Mg

concentration per unit area is 0.5 to 2 times the average exists in a cross section, and said positive electrode and said negative electrode, and the alkali electrolytic solution.

MgaR31-a-bT2bNiZ-XM3X -- (3)

However, R3 is at least one kind of element chosen from the rare earth elements containing Y. At least one kind of element with which T2 is chosen from calcium, Ti, Zr, and Hf, At least one kind of element with which M3 is chosen from Co, Mn, Fe, aluminum, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, Li, P, and S, Atomic ratios a, b, X, and Z are specified as  $0.2 \leq a \leq 0.35$ ,  $0 \leq b \leq 0.3$ ,  $0 < X \leq 2.0$ , and  $3 \leq Z \leq 3.8$ , respectively.

---

[Translation done.]

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a hydrogen storing metal alloy and a rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] A hydrogen storing metal alloy is an alloy which can store the hydrogen as an energy source safely and easily, and attracts attention very much as new energy conversion and a storage ingredient. The applicable field of the hydrogen storing metal alloy as high-performance material covers large areas, such as a catalyst in the cell and synthetic chemistry which used storage and transportation of hydrogen, storage and transportation of heat, conversion of heat-mechanical energy, separation and purification of hydrogen, separation of a hydrogen isotope, and hydrogen as the active material, and a temperature sensor, and is proposed. Application and utilization to a metallic oxide and a hydrogen rechargeable battery are performed briskly, and research and development which aimed at high-capacity-izing and reinforcement are especially furthered.

[0003] By the way, practical use is presented with the AB5 mold rare earth-nickel system intermetallic compound as a hydrogen storing metal alloy. Moreover, many rare earth-nickel system intermetallic compounds exist besides AB5 mold. In Mat.Res.Bull., and 11 and 1241 (1976), they are rare earth elements AB5 The intermetallic compound included so much more than a mold is AB5. Carrying out occlusion of a lot of hydrogen near ordinary temperature than a mold is indicated. Moreover, at the example which used A site as the mixture of rare earth elements and Mg, it is J.Less-Common. It is La1-X MgX nickel2 to Metals, and 73 and 339 (1980). The system alloy is reported. However, both stability with hydrogen is too high, and they cannot emit hydrogen easily, and there is a trouble that an alloy content separates into a stabilization hydride and a metal with hydrogenation depending on a presentation.

[0004] On the other hand, if it is within limits by which Ce content in an optimum dose implication and a rare earth component was controlled in Mg in the rare earth-Mg-nickel system hydrogen storing metal alloy, it has ordered structure and it is known that there is almost no separation of the alloy content accompanying the occlusion and emission of hydrogen.

[0005] However, such a hydrogen storing metal alloy especially has the trouble that the difference of the equilibrium pressure at the time of hydrogen absorption and the equilibrium pressure at the time of hydrogen desorption has a pressure quite lower than the pressure impressed at the time of occlusion when the ratio of the number of hydrogen atoms to a metal atomic number became large in a small field, used as an object for storage of hydrogen gas and collected hydrogen completely.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The surface smoothness of the equilibrium pressure at the time of hydrogen absorption and emission is high, and this invention aims at offering the hydrogen storing metal alloy with which the differential pressure at the time of hydrogen absorption and emission was reduced.

[0007] Moreover, this invention tends to offer the hydrogen storing metal alloy hydrogen absorption and whose emission rate improved.

[0008] Furthermore, this invention tends to offer the rechargeable battery discharge capacity and whose cycle life improved.

[0009] Moreover, it is going to offer the rechargeable battery with which it was controlled that corrosion oxidation of the hydrogen storing metal alloy is carried out with the alkali electrolytic solution, and the high-rate-discharge property of this invention improved.

[0010] It is going to offer the rechargeable battery with which it was controlled that corrosion oxidation of the hydrogen storing metal alloy is carried out with the alkali electrolytic solution, and discharge capacity and the charge-and-discharge cycle life of this invention improved.

[0011]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the hydrogen storing metal alloy characterized by having the presentation expressed with the following general formula (1) is offered.

[0012]

$Mga(La1-bR1b)1-aNiXCoYM1Z$  -- (1)

However, R1 is at least two kinds of elements chosen from the rare earth elements containing Y. And Ce content to said R1 and said total amount of La is less than 20 % of the weight. At least one kind of element with which M1 is chosen from Mn, Fe, V, Cr, Nb, aluminum, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P, and B, Atomic ratios a, b, X, Y, and Z are specified as  $0.15 < a < 0.35$ ,  $0.55 \leq b \leq 0.95$ ,  $0 \leq Y \leq 1.5$ ,  $0 \leq Z \leq 0.2$ , and  $2.9 < X+Y+Z < 3.5$ , respectively.

[0013] According to this invention, the rechargeable battery characterized by having the separator infixed between the positive electrode, the negative electrode containing the hydrogen storing metal alloy which has the presentation expressed with the following general formula (1), and said positive electrode and said negative electrode, and the alkali electrolytic solution is offered.

[0014]

$Mga(La1-bR1b)1-aNiXCoYM1Z$  -- (1)

However, R1 is at least two kinds of elements chosen from the rare earth elements containing Y. And Ce content to said R1 and said total amount of La is less than 20 % of the weight. At least one kind of element with which M1 is chosen from Mn, Fe, V, Cr, Nb, aluminum, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P, and B, Atomic ratios a, b, X, Y, and Z are specified as  $0.15 < a < 0.35$ ,  $0.55 \leq b \leq 0.95$ ,  $0 \leq Y \leq 1.5$ ,  $0 \leq Z \leq 0.2$ , and  $2.9 < X+Y+Z < 3.5$ , respectively.

[0015] According to this invention, the hydrogen storing metal alloy characterized by having the presentation expressed with the following general formula (2) is offered.

[0016]

$MgaR21-a-bT1bNiZ-X-YAlXM2Y$  -- (2)

However, R2 is at least one kind of element chosen from the rare earth elements containing Y. And at least one kind of element with which La content is less than 55 % of the weight, and T1 is chosen from calcium, Ti, Zr, Hf, Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, and Ba, At least one kind of element with which M2 is chosen from Co, Mn, Fe, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P, and S, Atomic ratios a, b, X, Y, and Z are specified as  $0.1 \leq a < 0.3$ ,  $0 \leq b \leq 0.3$ ,  $0.2 < X < 0.7$ ,  $0.1 \leq Y \leq 3.0$ , and  $3.25 \leq Z \leq 4.5$ , respectively.

[0017] According to this invention, the rechargeable battery characterized by having the separator infixed between the positive electrode, the negative electrode containing the hydrogen storing metal alloy which has the presentation expressed with the following general formula (2), and said positive electrode and said negative electrode, and the alkali electrolytic solution is offered.

[0018]

$MgaR21-a-bT1bNiZ-X-YAlXM2Y$  -- (2)

However, R2 is at least one kind of element chosen from the rare earth elements containing Y. And at least one kind of element with which La content is less than 55 % of the weight, and T1 is chosen from calcium, Ti, Zr, Hf, Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, and Ba, At least one kind of element with which M2 is chosen from Co, Mn, Fe, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P, and S, Atomic ratios a, b, X, Y, and Z are specified as  $0.1 \leq a < 0.3$ ,  $0 \leq b \leq 0.3$ ,  $0.2 < X < 0.7$ ,  $0.1 \leq Y \leq 3.0$ , and  $3.25 \leq Z \leq 4.5$ , respectively.

[0019] According to this invention, the hydrogen storing metal alloy characterized by having the presentation expressed with the following general formula (3), and 70% or more of fields whose Mg concentration per unit area is 0.5 to 2 twice the average existing in a cross section is offered.

[0020]

$MgaR31-a-bT2bNiZ-XM3X$  -- (3)

However, R3 is at least one kind of element chosen from the rare earth elements containing Y. At least one kind of element with which T2 is chosen from calcium, Ti, Zr, and Hf, At least one kind of element with which M3 is chosen from Co, Mn, Fe, aluminum, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, Li, P, and S, Atomic ratios a, b, X, and Z are specified as  $0.2 \leq a \leq 0.35$ ,  $0 \leq b \leq 0.3$ ,  $0 < X \leq 2.0$ , and  $3 \leq Z \leq 3.8$ , respectively.

[0021] The rechargeable battery characterized by having the separator infixed between the negative

electrode containing the hydrogen storing metal alloy with which it has the presentation expressed in the following general formula (3) as a positive electrode, and 70% or more of fields whose Mg concentration per unit area is 0.5 to 2 twice the average exists in a cross section, and said positive electrode and said negative electrode, and the alkali electrolytic solution according to this invention is offered.

[0022]

$\text{Mg}_a\text{R}_{31-a}\text{bT}_2\text{bNi}_Z\text{-XM}_3\text{X}$  -- (3)

However, R3 is at least one kind of element chosen from the rare earth elements containing Y. At least one kind of element with which T2 is chosen from calcium, Ti, Zr, and Hf, At least one kind of element with which M3 is chosen from Co, Mn, Fe, aluminum, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, Li, P, and S, Atomic ratios a, b, X, and Z are specified as  $0.2 \leq a \leq 0.35$ ,  $0 \leq b \leq 0.3$ ,  $0 < X \leq 2.0$ , and  $3 \leq Z \leq 3.8$ , respectively.

[0023]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the 1st concerning this invention - the 3rd hydrogen storing metal alloy are explained.

[0024] (The 1st hydrogen storing metal alloy) This hydrogen storing metal alloy has the presentation expressed with the following general formula (1).

[0025]

$\text{Mg}_a(\text{La}_{1-b}\text{R}_1\text{b})_{1-a}\text{Ni}_X\text{Co}_Y\text{M}_1\text{Z}$  -- (1)

However, R1 is at least two kinds of elements chosen from the rare earth elements containing Y. And Ce content to said R1 and said total amount of La is less than 20 % of the weight. At least one kind of element with which M1 is chosen from Mn, Fe, V, Cr, Nb, aluminum, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P, and B, Atomic ratios a, b, X, Y, and Z are specified as  $0.15 < a < 0.35$ ,  $0.55 \leq b \leq 0.95$ ,  $0 \leq Y \leq 1.5$ ,  $0 \leq Z \leq 0.2$ , and  $2.9 < X+Y+Z < 3.5$ , respectively.

[0026] If said atomic ratio a separates from said range, a hydrogen desorption property and a cycle property will fall. The more desirable range of an atomic ratio a is  $0.2 \leq a \leq 0.3$ .

[0027] As for R1, it is desirable to consist of three or more kinds of rare earth elements. As this R1, the misch metal which is the mixture of rare earth elements can be mentioned, for example. What consists of three or more kinds of rare earth elements chosen from Pr, Nd, Sm, and Y as R1 is desirable.

Moreover, Ce content to the total amount of R1 and La is less than 20 % of the weight, or R1 does not contain Ce. When Ce content to the total amount of R1 and La is \*\*\*ed to 20% of the weight or more, there is a possibility that the phase which has the  $\text{CaCu}_5$  mold crystal structure may increase, and the equilibrium pressure fall in the last stage may arise notably at the time of emission of gaseous-phase hydrogen. As for Ce content, it is more desirable to carry out to 15 or less % of the weight.

[0028] By making the atomic ratio b of R1 into said range, the trouble of being hard to emit hydrogen can be improved and a hydrogen storing metal alloy with a big hydrogen storage capacity can be obtained. If an atomic ratio b is made less than into 0.55, since the occlusion site where hydrogen becomes stability too much will increase, hydrogen equilibrium pressure required in order to perform perfect emission falls. On the other hand, if an atomic ratio b exceeds 0.95, in case it will heat-treat for raising homogeneity to a hydrogen storing metal alloy, it will be necessary to make heat treatment temperature high, the transpiration of Mg under heat treatment increases, and there is a possibility that control of a presentation may become remarkably difficult. The more desirable range of an atomic ratio b is  $0.6 \leq b \leq 0.8$ .

[0029] By making Co contain in a hydrogen storing metal alloy, the surface smoothness of the occlusion equilibrium pressure at the time of occlusion can be improved. If an atomic ratio Y exceeds 1.5, the amount of occlusion will decrease remarkably. The more desirable range of an atomic ratio Y is  $0.5 \leq Y \leq 1.0$ .

[0030] While being able to raise hydrogen absorption and the emission characteristics, such as hydrogen absorption and an emission rate, by making an element M1 contain in a hydrogen storing metal alloy, balanced hydrogen pressure can be made into the suitable range. It is guessed that this is what it considers as a reason that the diffusion of hydrogen, and the occlusion and emission of a hydrogen

storing metal alloy which invaded in the alloy with the element M1 become easy etc. As an element M1, it is more desirable to use Mn, aluminum, Si, Cr, and Fe. If the atomic ratio Y of an element M1 exceeds 0.2, hydrogen absorption and a burst size will fall. The more desirable range of an atomic ratio Y is  $0.01 \leq Y \leq 1.5$ , and the still more desirable range is  $0.05 \leq Y \leq 1.0$ .

[0031] Specifying the sum total of atomic ratios X, Y, and Z in said range is based on the following reasons. If total value of atomic ratios X, Y, and Z is made or less into 2.9, since the site which the hydrogen in an alloy stabilizes will increase notably, the equilibrium pressure in the last stage falls remarkably at the time of emission of the gaseous-phase hydrogen of an alloy. Hydrogen absorption and the emission characteristic can be made into the outstanding thing by making this total value larger than 2.9. However, when total value of atomic ratios X, Y, and Z is made or more into 3.5, homogenization by heat treatment becomes difficult and there is a possibility of producing an unusual appearance and spoiling the surface smoothness of the equilibrium pressure at the time of hydrogen absorption and emission. The more desirable range of total value is  $3.0 < X+Y+Z < 3.4$ .

[0032] Moreover, it permits that the 1st hydrogen storing metal alloy concerning this invention contains elements, such as C, N, O, and F, as an impurity in the range which does not check a property. In addition, as for the content of these impurities, it is desirable that it is 1 or less % of the weight respectively.

[0033] This hydrogen storing metal alloy is produced by the approach explained for example, to the following (1) - (3).

[0034] (1) Carry out weighing capacity of each element, for example, it is the single rolling method under an inert atmosphere like argon gas, Said alloy is produced with super-quenching methods, such as molten metal quenching methods, such as the congruence rolling method, or the gas atomizing method.

[0035] (2) Carry out weighing capacity of each element, carry out the RF induction dissolution under an inert atmosphere like argon gas, and produce said alloy by casting to metal mold etc.

[0036] (3) Produce hardeners, such as RNi5 system, R2nickel7 system, RNi3 system, RNi2 system, a Mg2nickel system, or MgNi2 system, by the RF induction dissolution, and produce said alloy by carrying out weighing capacity of each hardener so that it may become the purpose presentation, carrying out the RF induction dissolution of this, and casting to metal mold etc.

[0037] As for the 1st hydrogen storing metal alloy concerning this invention, it is desirable that heat treatment is performed at the temperature of 300 degrees C or more and under the melting point to the bottom of an inert atmosphere in a vacuum. Since grid distortion can be eased while being able to reduce AB5 phase in an alloy, and the abundance of AB2 equality by this heat treatment, hydrogen absorption and the emission characteristics, such as hydrogen absorption and an emission rate, can be improved. The more desirable range of heat treatment temperature is 750 degrees C - 1050 degrees C. Furthermore, the desirable range is 800-1000 degrees C. Moreover, although the optimal heat treatment time amount is changed with heat treatment temperature, 1 - 20 hours is still more preferably good [ time amount ] for 0.1 to 500 hours preferably as a standard for 0.5 to 100 hours.

[0038] (The 2nd hydrogen storing metal alloy) This hydrogen storing metal alloy has the presentation expressed with the following general formula (2).

[0039]

$Mg_a R_{21-a} b T_1 b Ni_Z - X - Y A i X M_2 Y$  -- (2)

However, R2 is at least one kind of element chosen from the rare earth elements containing Y. And at least one kind of element with which La content is less than 55 % of the weight, and T1 is chosen from calcium, Ti, Zr, Hf, Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, and Ba, At least one kind of element with which M2 is chosen from Co, Mn, Fe, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P, and S, Atomic ratios a, b, X, Y, and Z are specified as  $0.1 \leq a \leq 0.3$ ,  $0 \leq b \leq 0.3$ ,  $0.2 < X < 0.7$ ,  $0.1 \leq Y \leq 3.0$ , and  $3.25 \leq Z \leq 4.5$ , respectively.

[0040] If the atomic ratio a of Mg separates from said range, the hydrogen desorption property and cycle property of a hydrogen storing metal alloy will fall, and it will have a big discharge capacity, and it will become difficult to realize the rechargeable battery excellent in the cycle property. The more desirable range of an atomic ratio a is  $0.15 \leq a \leq 0.28$ .

[0041] As R2, when low cost-ization of a hydrogen storing metal alloy electrode is taken into

consideration, it is desirable to use at least one sort of elements chosen from La, Ce, Pr, Nd, and Y. It is more desirable to use the misch metal which is the mixture of rare earth elements especially.

[0042] If La content in R2 exceeds 55 % of the weight when it is made the range which mentioned the atomic ratio X of aluminum above, the hydrogen absorption and the emission rate of an alloy will fall, and the cycle life of a rechargeable battery will become short, and the effectiveness of aluminum of the amount of specification being included will no longer be acquired. As for La content, it is more desirable to carry out to 50 or less % of the weight. On the other hand, if La content becomes less than 1.0 % of the weight, since the equilibrium pressure at the time of occlusion will become high too much, it becomes difficult to carry out occlusion. Therefore, as for the lower limit of La content, it is desirable to carry out to 1.0% of the weight.

[0043] As for R2, it is desirable that Ce content is less than (0 % of the weight is included) 20 % of the weight. Since there is a possibility that the phase which has AB5 mold crystal structure may increase when it is made the range which mentioned the atomic ratio X of aluminum above and Ce content exceeds 20 % of the weight, it may become impossible to improve a cycle life in the high-rate-discharge property list of the hydrogen absorption and the emission rate of an alloy, and a rechargeable battery.

[0044] Since heat treatment temperature can be made low by making said alloy contain T1 when heat-treating to a hydrogen storing metal alloy, the homogeneity of said alloy can be raised. As T1, it is desirable to use Ti, Zr, Li, Sr, and Ba. Moreover, if the atomic ratio b of T1 exceeds 0.3, since heat treatment temperature will fall sharply, the main phase of an alloy decomposes and the discharge capacity of a rechargeable battery falls. The more desirable range of an atomic ratio b is  $0.05 \leq b \leq 0.2$ .

[0045] If the atomic ratio X of aluminum separates from said range, it will become difficult to raise the corrosion resistance over an alkali water solution like the alkali electrolytic solution, the high-rate-discharge property of a rechargeable battery, and a cycle life in the hydrogen absorption and the emission rate list of a hydrogen storing metal alloy. The more desirable range of an atomic ratio X is  $0.25 \leq X \leq 0.6$ .

[0046] While being able to improve the hydrogen absorption and the emission characteristic like the hydrogen absorption and the emission rate of an alloy by making a hydrogen storing metal alloy contain an element M2, the cycle property of a rechargeable battery is improvable by leaps and bounds. Thus, it is guessed that it is what it considers as a reason that the diffusion of hydrogen, and the occlusion and emission of a hydrogen storing metal alloy which invaded in the alloy with the element M2 become easy etc. that hydrogen absorption and the emission characteristic are improved. As M2, it is desirable to use Co, Mn, Fe, Ga, Cu, Si, and Cr. If the atomic ratio Y of an element M2 separates from said range, in an alloy, high hydrogen absorption and emission rate will not be obtained, and the discharge capacity of a rechargeable battery will fall. The more desirable range of an atomic ratio Y is  $0.05 \leq Y \leq 1.0$ , and the still more desirable range is  $0.1 \leq Y \leq 0.8$ .

[0047] If an atomic ratio Z separates from said range, the hydrogen desorption property and cycle property of a hydrogen storing metal alloy will fall, and it will have a big discharge capacity, and it will become difficult to realize the rechargeable battery excellent in the cycle property. The more desirable range of an atomic ratio Z is  $3.3 \leq Z \leq 4.0$ .

[0048] Moreover, it permits that the 2nd hydrogen storing metal alloy concerning this invention contains elements, such as C, N, O, and F, as an impurity in the range which does not check a property. In addition, as for the content of these impurities, it is desirable that it is 1 or less % of the weight respectively.

[0049] This hydrogen storing metal alloy is produced by the same approach as the 1st hydrogen storing metal alloy mentioned above explained.

[0050] As for the 2nd hydrogen storing metal alloy concerning this invention, it is desirable that heat treatment is performed to the bottom of an inert atmosphere in a vacuum at the temperature of 300 degrees C or more and less than 1200 degrees C. Since AB5 phase in an alloy and the abundance of AB2 equality can be reduced by this heat treatment, while being able to improve further hydrogen absorption and the emission characteristics, such as hydrogen absorption, an emission rate, etc. of a hydrogen storing metal alloy, the high-rate-discharge property and cycle life of a rechargeable battery



are further improvable. Moreover, when heat treatment temperature exceeds 1200 degrees C, the main phase of an alloy decomposes and there is a possibility that it may become impossible to obtain high hydrogen absorption and emission rate. The more desirable range of heat treatment temperature is 400 degrees C - 1000 degrees C. Moreover, although the optimal heat treatment time amount is changed with heat treatment temperature, 50 - 600 hours is still more preferably good [ time amount ] for 5 to 1000 hours preferably as a standard for 10 to 800 hours.

[0051] (The 3rd hydrogen storing metal alloy) The field where this 3rd hydrogen storing metal alloy has the presentation expressed with the following general formula (3), and Mg concentration per unit area in a cross section corresponds by 0.5 to 2 twice the average Mg concentration per unit area is 70% or more.

[0052]

$\text{Mg}_a\text{R}_{31-a}\text{bT}_2\text{bNi}_Z\text{XM}_3\text{X}$  -- (3)

However, R3 is at least one kind of element chosen from the rare earth elements containing Y. At least one kind of element with which T2 is chosen from calcium, Ti, Zr, and Hf, At least one kind of element with which M3 is chosen from Co, Mn, Fe, aluminum, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, Li, P, and S, Atomic ratios a, b, X, and Z are specified as  $0.2 \leq a \leq 0.35$ ,  $0 \leq b \leq 0.3$ ,  $0 < X \leq 2.0$ , and  $3 \leq Z \leq 3.8$ , respectively.

[0053] If the atomic ratio a of Mg separates from said range, the hydrogen desorption property and cycle property of a hydrogen storing metal alloy will fall, and it will have a big discharge capacity, and it will become difficult to realize the rechargeable battery excellent in the cycle property. The more desirable range of an atomic ratio a is  $0.25 \leq a \leq 0.32$ .

[0054] As R3, when low cost-ization of a hydrogen storing metal alloy electrode is taken into consideration, it is desirable to use at least one sort of elements chosen from La, Ce, Pr, Nd, and Y. It is more desirable to use the misch metal which is the mixture of rare earth elements especially. As this misch metal, Mm with rich Ce and La can mention rich Lm etc., for example.

[0055] As for R3, it is desirable that Ce content is less than (0 % of the weight is included) 20 % of the weight. If Ce content exceeds 20 % of the weight, since it will become easy to produce the phase which has AB5 mold crystal structure, the space quantity by which Mg concentration in a cross section was regulated may become less than 70%.

[0056] By making an element T2 contain, properties, such as a hydrogen desorption rate, can be raised, without decreasing remarkably the hydrogen storage capacity of a hydrogen storing metal alloy, and the pulverization of the alloy accompanying hydrogen absorption and emission can be controlled. If the atomic ratio b of T2 exceeds 0.3, an improvement of effectiveness which was mentioned above, i.e., a hydrogen desorption property, and control of pulverization will no longer be seen, and the discharge capacity of a rechargeable battery will fall. The inclination for the cycle life of a rechargeable battery to become [ an atomic ratio b / the smaller one ] long is seen. As for the upper limit of the atomic ratio b of T, from a viewpoint which secures a longevity life, it is desirable to make it 0.2.

[0057] While being able to improve the hydrogen absorption and the emission characteristic like the hydrogen absorption and the emission rate of an alloy by making a hydrogen storing metal alloy contain an element M3, the cycle property of a rechargeable battery is improvable by leaps and bounds. Thus, it is guessed that it is what it considers as a reason that the diffusion of hydrogen, and the occlusion and emission of a hydrogen storing metal alloy which invaded in the alloy with the element M3 become easy etc. that hydrogen absorption and the emission characteristic are improved. As an element M3, it is more desirable to use Co, Mn, Fe, aluminum, Ga, Cu, Si, Cr, and Li. If the atomic ratio X of an element M3 exceeds 2.0, the discharge capacity of a rechargeable battery will fall. The more desirable range of an atomic ratio X is  $0.01 \leq X \leq 1.5$ , and the still more desirable range is  $0.05 \leq X \leq 1.0$ .

[0058] If an atomic ratio Z separates from said range, the hydrogen desorption property and cycle property of a hydrogen storing metal alloy will fall, and it will have a big discharge capacity, and it will become difficult to realize the rechargeable battery excellent in the cycle property. The more desirable range of an atomic ratio Z is  $3.2 \leq Z \leq 3.7$ .

[0059] When a hydrogen storing metal alloy is massive (for example, an ingot and a flake), Mg

concentration per unit area in the cross section of a hydrogen storing metal alloy can photo a secondary electron image or a reflection electron image by one 50 to 10,000 times the scale factor of this with an electron probe microanalyzer (EPMA), and can ask for it by mapping Mg. The average Mg concentration per unit area is computed from Mg concentration for every obtained unit area, actual concentration and the actual average are compared for every unit area, and the space quantity whose Mg concentration per unit area is 0.5 to 2.0 times the average is measured. Moreover, when a hydrogen storing metal alloy is powdered, the average Mg concentration per unit area is computed by measuring, respectively by the approach which mentioned above Mg concentration per unit area in a cross section about at least five powder, and adding together distribution of Mg concentration in each cross section. Mg concentration and the average per unit area are compared for every cross section, and the space quantity whose Mg concentration per unit area is 0.5 to 2.0 times the average is measured. It considers as the space quantity which hydrogen storing metal alloy powder asks for the average computed from the space quantity for every cross section.

[0060] In the cross section of a hydrogen storing metal alloy, if the field where Mg concentration per unit area corresponds by 0.5 to 2 twice the average Mg concentration per unit area becomes less than 70%, since the segregation of Mg will become large, hydrogen absorption and an emission rate fall, and the cycle life of a rechargeable battery falls. It is surmised that the cycle life of a rechargeable battery will fall because the field where corrosion oxidation tends to progress to the alkali electrolytic solution into a hydrogen storing metal alloy exists if the segregation of Mg is large. Moreover, a certain thing of said field is desirable 85% or more, and the field where Mg concentration [ in / in the most desirable alloy / a cross section ] per unit area corresponds by 0.7 to 1.5 times the average Mg concentration per unit area is a certain thing 85% or more.

[0061] Moreover, it permits that the 3rd hydrogen storing metal alloy concerning this invention contains elements, such as C, N, O, and F, as an impurity in the range which does not check a property. In addition, as for the content of these impurities, it is desirable that it is 1 or less % of the weight respectively.

[0062] This hydrogen storing metal alloy is produced by the same approach as the 1st hydrogen storing metal alloy mentioned above explained.

[0063] As for the 3rd hydrogen storing metal alloy concerning this invention, it is desirable that heat treatment is performed at the temperature of 750 degrees C or more and under the melting point to the bottom of an inert atmosphere in a vacuum. Since grid distortion can be eased while being able to reduce AB5 phase in an alloy, and the abundance of AB2 equality by this heat treatment and being able to equalize Mg concentration, a cycle life can be further improved in hydrogen absorption and the emission characteristics, such as hydrogen absorption and an emission rate, and the discharge capacity list of a rechargeable battery. The more desirable range of heat treatment temperature is 800 degrees C - 1100 degrees C. Moreover, although the optimal heat treatment time amount is changed with heat treatment temperature, 1 - 20 hours is still more preferably good [ time amount ] for 0.1 to 500 hours preferably as a standard for 0.5 to 100 hours.

[0064] It is thought that peritectic transformation generates the phase which has the crystal structure made into the purpose of the 3rd hydrogen storing metal alloy concerning this invention. For this reason, in case said heat treatment is performed, in the temperature field which peritectic transformation produces, it is desirable to cool slowly at the rate of below 20 degrees C / min in a vacuum and under an inert atmosphere. Distribution of Mg concentration can be made more uniform by performing such annealing. After holding for 30 minutes at 950 degrees C, it can cool slowly to 800 degrees C at the rate of 1 degree C / min, and can hold for 30 minutes at 800 degrees C, and, specifically, furnace cooling or the approach of carrying out air cooling can be adopted after that.

[0065] Hereafter, the metallic oxide and hydrogen rechargeable battery (for example, a cylindrical shape metallic oxide and hydrogen rechargeable battery) which is an example of the rechargeable battery concerning this invention are explained with reference to drawing 1.

[0066] As shown in drawing 1, in the closed-end cylinder-like container 1, the electrode group 5 produced by carrying out the laminating of a positive electrode 2, a separator 3, and the negative

electrode 4, and winding in the shape of a spiral is contained. Said negative electrode 4 is arranged at the outermost periphery of said electrode group 5, and touches said container 1 electrically. The alkali electrolytic solution is held in said container 1. The 1st circular obturation plate 7 which has a hole 6 in the center is arranged at up opening of said container 1. The insulating ring-like gasket 8 is arranged between the periphery of said obturation plate 7, and the up opening circles side of said container 1, and is fixing said obturation plate 7 to said container 1 airtightly through said gasket 8 by caulking processing which reduces the diameter of said up opening inside. An end is connected to said positive electrode 2, and, as for the positive-electrode lead 9, connection and the other end are connected to the inferior surface of tongue of said obturation plate 7. The positive-electrode terminal 10 which makes a hat configuration is attached so that said hole 6 may be covered on said obturation plate 7. The relief valve 11 made of rubber is arranged so that said hole 6 may be closed in the space surrounded with said obturation plate 7 and said positive-electrode terminal 10. The circular pressure plate 12 which consists of an insulating material which has a hole in the center is arranged so that the height of said positive-electrode terminal 10 may be projected from said hole of the pressure plate 12 on said positive-electrode terminal 10. The sheathing tube 13 has covered the periphery of said pressure plate 12, the side face of said container 1, and the pars-basilaris-ossis-occipitalis periphery of said container 1.

[0067] Next, said positive electrode 2, a negative electrode 4, a separator 3, and the alkali electrolytic solution are explained.

[0068] 1) a positive electrode 2 -- this positive electrode 2 -- the inside of the electrolytic solution -- being stabilized -- charge and discharge -- possible -- \*\*\*\*ing -- for example, what contains nickel hydroxide powder as an active material can be used.

[0069] An electrical conducting material is added to the nickel hydroxide powder which is an active material, it kneads with a binder and water and a paste is prepared, said positive electrode 2 fills up a conductive substrate with said paste, and after drying, it is produced by fabricating.

[0070] As for said nickel hydroxide powder, it is desirable to hold the oxide of at least one metal chosen from the group of zinc and cobalt or the mixture of a hydroxide and nickel hydroxide. The nickel hydrogen rechargeable battery equipped with the positive electrode containing such nickel hydroxide powder and the negative electrode containing the hydrogen storing metal alloy concerning this invention can improve remarkably charge-and-discharge capacity and the discharge property in low temperature.

[0071] As said electrical conducting material, cobalt oxide, a cobalt hydroxide, metal cobalt, metal nickel, carbon, etc. can be mentioned, for example.

[0072] As said binder, a carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, sodium polyacrylate, polytetrafluoroethylene, and polyvinyl alcohol (PVA) can be mentioned, for example.

[0073] The metal porous body of the shape of the shape of reticulated [ which was formed as said conductive substrate from the metal with which nickel, stainless steel or nickel plating was performed, for example ], and sponge, fibrous, or felt can be mentioned.

[0074] 2) a negative electrode 4 -- this negative electrode 4 contains the powder of at least one kind of alloy chosen from the 1st - the 3rd hydrogen storing metal alloy which were mentioned above.

[0075] Grinding of a hydrogen storing metal alloy can adopt the approach of using grinders, such as a hammer mill and a pin pill, in an inert atmosphere. Moreover, as for the mean particle diameter of hydrogen storing metal alloy powder, it is desirable to make it 10-50 micrometers.

[0076] Said negative electrode is produced by the approach explained to following (1) and (2).

[0077] (1) Add electric conduction material to the powder of the hydrogen storing metal alloy mentioned above, knead with a binder and water, prepare a paste, fill up a conductive substrate with said paste, and produce said negative electrode by fabricating after drying.

[0078] (2) Produce said negative electrode by fabricating after adding electric conduction material to the powder of the hydrogen storing metal alloy mentioned above, kneading with a binder, preparing a mixture, making said mixture hold to a conductive substrate and drying.

[0079] As said binder, having used with said positive electrode 2 and the same thing can be mentioned. In addition, when producing a negative electrode by the approach of (2) mentioned above, the thing containing polytetrafluoroethylene (PTFE) is desirable.

[0080] As said electric conduction material, carbon black etc. can be mentioned, for example.

[0081] As said conductive substrate, 2-dimensional substrates, such as punched metal, an expanded metal, and a nickel network; a felt-like metal porous body, and Motoki Mitsugi plates, such as a sponge-like metal substrate, can be mentioned, for example.

[0082] 3) a separator 3 -- this separator 3 consists of for example, a polypropylene nonwoven fabric, a nylon nonwoven fabric, and a macromolecule nonwoven fabric like the nonwoven fabric which interwove a polypropylene fiber and nylon fiber. Especially the polypropylene nonwoven fabric with which hydrophilization processing of the front face was carried out is suitable as a separator.

[0083] 4) As the alkali electrolytic solution of alkali \*\*\*\*\*, the water solution of a sodium hydroxide (NaOH), the water solution of a lithium hydroxide (LiOH), the water solution of a potassium hydroxide (KOH), the mixed liquor of NaOH and LiOH, the mixed liquor of KOH and LiOH, the mixed liquor of KOH, LiOH, and NaOH, etc. can be used, for example.

[0084] It can reduce the differential pressure at the time of hydrogen absorption and emission while it can raise the surface smoothness of the equilibrium pressure at the time of hydrogen absorption and emission, since the 1st hydrogen storing metal alloy concerning this invention explained above has the presentation expressed with (1) type mentioned above. Since the rechargeable battery equipped with the negative electrode containing this hydrogen storing metal alloy can maintain high operating potential for the time of discharge at a long period of time, it can improve discharge capacity and a charge-and-discharge cycle life.

[0085] It can improve hydrogen absorption and an emission rate while it can control the corrosion oxidation by the alkali water solution, since the 2nd hydrogen storing metal alloy concerning this invention has the presentation expressed with (2) types mentioned above. The rechargeable battery equipped with the negative electrode containing this hydrogen storing metal alloy can improve the discharge capacity at the time of discharging at high rate (high current), and can improve a charge-and-discharge cycle life.

[0086] Since the field where it has the presentation expressed with (3) types mentioned above, and Mg concentration per unit area in a cross section corresponds by 0.5 to 2 twice the average Mg concentration per unit area is 70% or more, the 3rd hydrogen storing metal alloy concerning this invention can improve hydrogen absorption and the emission characteristics, such as hydrogen absorption and an emission rate. Moreover, the rechargeable battery equipped with the negative electrode containing said alloy can improve discharge capacity and a charge-and-discharge cycle life. It is guessed that an operation of this invention is what is depended on the mechanism explained to the following of a not clear thing.

[0087] That is, the crystal phase of the crystal phase of CaCu<sub>5</sub> mold or MgCu<sub>2</sub> mold other than the phase in which the hydrogen storing metal alloy which has the presentation expressed with (3) types mentioned above has the target crystal structure exists at least. Thus, it is thought that a CaCu<sub>5</sub> mold crystal phase and a MgCu<sub>2</sub> mold crystal phase are contained for the phase which has the target crystal structure generating by peritectic transformation. Mg hardly exists in a CaCu<sub>5</sub> mold crystal phase, and the MgCu<sub>2</sub> mold crystal phase has become Mg Rich compared with the crystal phase made into the purpose. Therefore, said hydrogen storing metal alloy has produced Mg segregation.

[0088] this invention persons found out that Mg segregation degree affected the cycle life of a rechargeable battery, as a result of repeating research wholeheartedly. That is, since Mg segregation is large, the charge-and-discharge cycle life of a rechargeable battery falls that the field where Mg concentration per unit area corresponds by 0.5 to 2 twice the average of this in a cross section is less than 70%. The hydrogen storing metal alloy with large Mg segregation is conjectured that the field where the corrosion oxidation by the alkali electrolytic solution tended to advance exists. Since increase of lack (consumption) of the electrolytic solution and the internal resistance of a rechargeable battery etc. arises at the same time corrosion oxidation and insulation-ization progress with advance of a charge-and-discharge cycle when it considers as a sealing form rechargeable battery, it becomes impossible to obtain a longevity life.

[0089] Since Mg segregation can be made small by making the field where Mg concentration per unit

area corresponds by 0.5 to 2 twice the average of this in a cross section like the invention in this application 70% or more, the field which receives corrosion oxidation with the alkali electrolytic solution can be lessened, and a cycle life and discharge capacity can be improved.

[0090] Moreover, according to the 1st concerning this invention - the 3rd hydrogen storing metal alloy, the various applicable fields (the catalyst in the cell and the synthetic chemistry which use storage and transportation of hydrogen, storage and transportation of heat, conversion of heat-mechanical energy, separation and purification of hydrogen, separation of a hydrogen isotope, and hydrogen as an active material, thermo sensor, etc.) using an alloy besides the former are expanded more, and are considered that it may lead also to exploitation of a field with still newer hydrogen storing metal alloy use. Thus, as compared with an alloy, the property of the hydrogen storing metal alloy of this invention improves remarkably conventionally, and it is considered to be what has high industrial value.

[0091] In addition, although the separator was intervened, and it wound spirally between the positive electrode and the negative electrode and being contained in the closed-end cylinder-like container in drawing 1 mentioned above, the rechargeable battery of this invention is not limited to such structure. For example, a separator is intervened between a positive electrode and a negative electrode, and the laminated material which carried out two or more sheet laminating of this is contained in a closed-end rectangle tubed container, and can be applied also like a square shape rechargeable battery.

[0092]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained to a detail with reference to a drawing.

[0093] (Examples 1-13 and examples 1-5 of a comparison) Weighing capacity of each element was carried out so that it might become the presentation shown in the following table 1, and the alloy ingot was obtained by the RF dissolution under argon atmosphere. It continued and heat treatment of 12 hours was performed to each alloy ingot at 960 degrees C under argon atmosphere. In addition, Mm in Table 1 consists of 12% of the weight of La, 60% of the weight of Ce, 10% of the weight of Pr, and 18% of the weight of Nd.

[0094] The obtained hydrogen storing metal alloy was ground and particle size obtained hydrogen storing metal alloy powder (20 micrometers or more and 150 micrometers or less) by sifting out.

[0095] About the hydrogen storing metal alloy powder of the acquired examples 1-13 and the examples 1-5 of a comparison, the pressure-presentation constant-temperature line is measured by Sieverts' method under 70 degrees C and the hydrogen pressure of less than ten atmospheric pressures, hydrogen pressure at the time of the hydrogen desorption of P1 and  $(H/M) = 0.2$  is set to P2 for the hydrogen pressure at the time of the hydrogen desorption of  $(H/M) = 0.8$ ,  $P2/P1$  is computed, and the result is written together to the following table 1. Moreover, hydrogen pressure at the time of PD0.8 and  $(H/M)$  the hydrogen desorption of  $=0.2$  is set [ the hydrogen pressure at the time of the hydrogen absorption of  $(H/M) = 0.8$  / the hydrogen pressure at the time of PA 0.8 and the hydrogen absorption of  $(H/M) = 0.2$  ] to PD0.2 for the hydrogen pressure at the time of PA 0.2 and the hydrogen desorption of  $(H/M) = 0.8$ . A ratio  $\{(PA0.2/PD0.2) / (PA0.8/PD0.8)\}$  is computed as a hysteresis, and the result is written together to the following table 1.

[0096]

[Table 1]

	組 成	Ce 量 (重量%)	P <sub>1</sub> /P <sub>2</sub>	ヒステリ シス
実施例 1	(La <sub>0.33</sub> Ce <sub>0.07</sub> Pr <sub>0.08</sub> Nd <sub>0.52</sub> ) <sub>0.78</sub> Mg <sub>0.22</sub> Ni <sub>2.8</sub> Co <sub>0.3</sub> Al <sub>0.03</sub> Mn <sub>0.1</sub>	7	4.8	1.25
実施例 2	(La <sub>0.40</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.18</sub> Nd <sub>0.37</sub> ) <sub>0.75</sub> Mg <sub>0.25</sub> Ni <sub>3.0</sub> Mn <sub>0.1</sub> B <sub>0.05</sub>	5	5.2	1.32
実施例 3	(La <sub>0.25</sub> Pr <sub>0.35</sub> Nd <sub>0.40</sub> ) <sub>0.73</sub> Mg <sub>0.27</sub> Ni <sub>2.7</sub> Fe <sub>0.3</sub>	0	4.6	1.18
実施例 4	(La <sub>0.20</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.18</sub> Nd <sub>0.57</sub> ) <sub>0.77</sub> Mg <sub>0.23</sub> Ni <sub>3.2</sub> Cr <sub>0.1</sub> Al <sub>0.03</sub>	5	5.7	0.96
実施例 5	(La <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.18</sub> Nd <sub>0.42</sub> Sm <sub>0.25</sub> ) <sub>0.25</sub> Mg <sub>0.75</sub> Ni <sub>2.9</sub> V <sub>0.01</sub> Ga <sub>0.02</sub>	5	4.5	0.91
実施例 6	(La <sub>0.10</sub> Ce <sub>0.02</sub> Pr <sub>0.38</sub> Nd <sub>0.37</sub> Y <sub>0.13</sub> ) <sub>0.27</sub> Mg <sub>0.73</sub> Ni <sub>2.9</sub> Al <sub>0.02</sub> Cu <sub>0.05</sub>	2	4.4	0.85
実施例 7	(La <sub>0.22</sub> Ce <sub>0.08</sub> Pr <sub>0.7</sub> ) <sub>0.70</sub> Mg <sub>0.30</sub> Ni <sub>3.1</sub> Sn <sub>0.03</sub>	8	4.5	0.95
実施例 8	(La <sub>0.10</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.15</sub> Nd <sub>0.70</sub> ) <sub>0.69</sub> Mg <sub>0.31</sub> Ni <sub>3.0</sub> Si <sub>0.18</sub>	5	4.9	1.15
実施例 9	(La <sub>0.35</sub> Ce <sub>0.04</sub> Pr <sub>0.11</sub> Nd <sub>0.40</sub> Sm <sub>0.10</sub> ) <sub>0.65</sub> Mg <sub>0.35</sub> Ni <sub>3.0</sub> P <sub>0.05</sub>	4	4.5	1.72
実施例 10	(La <sub>0.18</sub> Ce <sub>0.02</sub> Pr <sub>0.21</sub> Nd <sub>0.49</sub> Sm <sub>0.10</sub> ) <sub>0.75</sub> Mg <sub>0.25</sub> Ni <sub>2.7</sub> Co <sub>0.2</sub> Cu <sub>0.1</sub>	2	4.7	0.83
実施例 11	(La <sub>0.15</sub> Ce <sub>0.04</sub> Pr <sub>0.31</sub> Nd <sub>0.50</sub> ) <sub>0.77</sub> Mg <sub>0.23</sub> Ni <sub>2.9</sub> V <sub>0.04</sub> Nb <sub>0.03</sub>	4	4.9	0.98
実施例 12	(La <sub>0.06</sub> Pr <sub>0.44</sub> Nd <sub>0.38</sub> Sm <sub>0.12</sub> ) <sub>0.75</sub> Mg <sub>0.25</sub> Ni <sub>2.9</sub> Zn <sub>0.02</sub> Sn <sub>0.06</sub>	0	4.6	1.12
実施例 13	(La <sub>0.10</sub> Ce <sub>0.08</sub> Pr <sub>0.32</sub> Nd <sub>0.40</sub> Sm <sub>0.10</sub> ) <sub>0.65</sub> Mg <sub>0.31</sub> Ni <sub>3.1</sub> Si <sub>0.01</sub> Nb <sub>0.03</sub>	8	5.1	1.16
比較例 1	(La <sub>0.62</sub> Ce <sub>0.08</sub> Pr <sub>0.20</sub> Nd <sub>0.10</sub> ) <sub>0.88</sub> Mg <sub>0.12</sub> Ni <sub>3.1</sub> Al <sub>0.15</sub>	8	4.8	2.79
比較例 2	(La <sub>0.32</sub> Ce <sub>0.48</sub> Pr <sub>0.20</sub> ) <sub>0.72</sub> Mg <sub>0.28</sub> Ni <sub>3.0</sub> Mn <sub>0.5</sub>	4.8	10.6	2.84
比較例 3	(La <sub>0.28</sub> Ce <sub>0.08</sub> Pr <sub>0.34</sub> Nd <sub>0.10</sub> Sm <sub>0.20</sub> ) <sub>0.65</sub> Mg <sub>0.35</sub> Ni <sub>3.6</sub> V <sub>0.05</sub> Nb <sub>0.03</sub>	8	10.1	2.25
比較例 4	(La <sub>0.90</sub> Mn <sub>0.10</sub> ) <sub>0.78</sub> Mg <sub>0.22</sub> Ni <sub>3.1</sub> Zn <sub>0.25</sub>	6.0	5.9	2.45
比較例 5	(La <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> ) <sub>0.74</sub> Mg <sub>0.26</sub> Ni <sub>3.1</sub> Co <sub>0.35</sub>	6.0	5.4	3.15

[0097] While P<sub>2</sub>/P<sub>1</sub> is small as for the hydrogen storing metal alloy of the examples 1-13 which have the presentation expressed with (1) type mentioned above and it is excellent in the surface smoothness of the equilibrium pressure at the time of hydrogen absorption and emission compared with the hydrogen storing metal alloy of the examples 1-5 of a comparison, a ratio  $\{(PA0.2/PD0.2)/(PA0.8/PD0.8)\}$  is small, and it turns out that the difference of the equilibrium pressure at the time of hydrogen absorption and emission can be reduced so that clearly from Table 1.

[0098] (Examples 14-18 and examples 6-7 of a comparison) Weighing capacity of each element was carried out so that it might become the presentation shown in the following table 2, and the alloy ingot was obtained by the RF dissolution under argon atmosphere. It continued and heat treatment of 12 hours was performed to each alloy ingot at 950 degrees C under argon atmosphere. In addition, Lm in Table 2 (1) consists of 97% of the weight of La, 0.03% of the weight of Ce, 0.07% of the weight of Pr, and 2% of the weight of Nd, and Lm (2) consists of 47% of the weight of La, 2% of the weight of Ce, 13% of the weight of Pr, and 38% of the weight of Nd.

[0099] It ground so that the obtained hydrogen storing metal alloy particle size might be set to 100 micrometers or less, and hydrogen storing metal alloy powder was obtained.

[0100] Subsequently, the hydrogen absorption rate was measured using the temperature scanning type hydrogen absorption emission characteristic evaluation equipment shown in drawing 2 about the hydrogen storing metal alloy of examples 14-18 and the examples 6-7 of a comparison.

[0101] Drawing 2 is the schematic diagram showing the temperature scanning type hydrogen absorption emission characteristic evaluation equipment used for evaluation of a hydrogen storing metal alloy. The hydrogen bomb 31 is connected with the specimen container 33 through piping 32. Said piping 32 branches on the way, and the edge of the branch line 34 is connected with the vacuum pump 35. The pressure gage 36 is attached in piping partial 34a which branched further from said branch line 34. In piping 32 part between said hydrogen bombs 31 and said specimen containers 33, it is said bomb 31 side to the 1st and 2nd bulb 371, and 372. It is infixed. The pressure accumulation container 38 is said 1st and 2nd bulb 371 and 372. It connects with said piping 32 part of a between. Said vacuum pump 35 is the 3rd bulb 373. It minds and connects with said branch-line 34a. The heater 39 is attached to said specimen container 33. The thermocouple 40 is inserted into said specimen container 33. It connects

with said thermocouple 40 and said heater 39, and the temperature controller 42 controlled by the computer 41 performs temperature control of said heater 39 based on the detection temperature from said thermocouple 40. The recorder 43 controlled by said computer 41 is connected to said pressure gage 36 and said temperature controller 42.

[0102] It contained in the specimen container 33 (15 degrees C of ambient temperature) of drawing 2 which mentioned above the hydrogen storing metal alloy powder of examples 14-18 and the examples 6-7 of a comparison. The 1st bulb 371 It closes and is the 2nd and 3rd bulb 372 and 373. It opened, the vacuum pump 35 was operated and the air in said piping 32, a branch line 34, and the pressure accumulation container 38 was exhausted. Said 2nd and 3rd bulb 372 and 373 The 1st bulb 371 after closing It opened, hydrogen was supplied from the hydrogen bomb 31, and the hydrogen permutation of the inside of said piping 32, a branch line 34, and the pressure accumulation container 38 was carried out. Continuously, it is the 1st bulb 371. It closed and the amount of hydrogen introduced from the pressure in the system which a pressure gage 36 shows at this time was computed. It pulls and continues and is the 2nd bulb 372. It opened, hydrogen was supplied in said specimen container 33, and it acted as the monitor of the temperature with the thermocouple 40. Then, it controlled by the computer 41 and the temperature controller 42 so that the temperature in said specimen container 33 became fixed. The pressure gage 36 detected the pressure variation in said container 33 at this time, and it was recorded by the recorder 43.

[0103] Subsequently, the amount (H/M) of hydrogen by which occlusion was carried out into each hydrogen storing metal alloy of a 1 hour after [ since installation of the hydrogen of a constant rate is started in said specimen container 33 ] was computed from detection of the pressure variation in said container 33. The result is shown in the following table 2 as a hydrogen absorption rate (H/M, h-1) in 15 degrees C.

[0104] Furthermore, the trial cel equipped with the electrode containing the hydrogen storing metal alloy powder of examples 14-18 and the examples 6-7 of a comparison as a negative electrode was assembled, and the high-rate-discharge property was measured.

[0105] First, each alloy powder and electrolytic copper powder were mixed at a rate of 1:2 by the weight ratio, and the diameter produced 10mm pellet by pressurizing 1g of this mixture for 5 minutes by the pressure of 10 ton/cm<sup>2</sup>. The electrode (negative electrode) was produced by inserting this pellet at the wire gauze of nickel, carrying out spot welding of the circumference, carrying out a pressure welding, and carrying out spot welding of the lead wire of nickel.

[0106] The obtained negative electrode was immersed in the potassium-hydroxide water solution of 8 conventions with the sintering type nickel electrode which is a counter electrode, respectively, respectively, and the charge and discharge test was performed in 30 degrees C. It stopped for 10 minutes and charge-and-discharge conditions were made into what discharges until it is set to -0.7V to a mercury oxide electrode with a 100mA [ per 1g of hydrogen storing metal alloys ] current, after charging for 5 hours with a 100mA [ per 1g of hydrogen storing metal alloys ] current. This charge-and-discharge cycle was repeated until discharge capacity became a fixed value, and discharge capacity at this time was set to Cmax. Subsequently, it was left for one week at 45 degrees C in the state of discharge. Then, after performing 120% charge of Cmax, discharge capacity C3C at the time of discharging by 3C is measured, the ratio (C3 C/Cmax) of C3C to Cmax is computed, and the result is written together to the following table 2.

[0107]

[Table 2]



	組成	水素吸蔵速度 ( $\text{H/M} \cdot \text{h}^{-1}$ )	高率放電特性 ( $\text{C}_{3\text{C}}/\text{C}_{\text{max}}$ )
実施例 14	$\text{Mg}_{0.20}\text{La}_{(2)}0.80\text{Ni}_{2.9}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.6}$	1.0	0.92
実施例 15	$\text{Mg}_{0.15}\text{La}_{(2)}0.75\text{Zr}_{0.05}\text{Ni}_{2.7}\text{Al}_{0.4}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.05}\text{Cu}_{0.1}$	1.1	0.95
実施例 16	$\text{Mg}_{0.10}\text{La}_{(2)}0.89\text{Li}_{0.01}\text{Ni}_{2.9}\text{Al}_{0.5}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{Mo}_{0.03}\text{Sn}_{0.02}\text{W}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{Si}_{0.05}$	0.9	0.90
実施例 17	$\text{Mg}_{0.20}\text{La}_{(2)}0.77\text{Sr}_{0.03}\text{Ni}_{2.4}\text{Al}_{0.4}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Hf}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{Ta}_{0.03}$	1.0	0.91
実施例 18	$\text{Mg}_{0.22}\text{La}_{(2)}0.72\text{Ti}_{0.06}\text{Ni}_{2.3}\text{Al}_{0.35}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.6}\text{P}_{0.01}\text{Sn}_{0.02}\text{Zn}_{0.01}\text{Ga}_{0.01}$	1.1	0.93
比較例 6	$\text{Mg}_{0.20}\text{La}_{(1)}0.80\text{Ni}_{3.0}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.6}$	0.5	0.75
比較例 7	$\text{Mg}_{0.15}\text{La}_{(1)}0.75\text{Zr}_{0.05}\text{Ni}_{2.8}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.6}\text{Cr}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}$	0.6	0.78

[0108] The hydrogen storing metal alloy of the examples 14-18 which have the presentation expressed with (2) types mentioned above is understood that hydrogen absorption and an emission rate are quick compared with the hydrogen storing metal alloy of the examples 6-7 of a comparison of the presentation with few amounts of aluminum so that clearly from Table 2.

[0109] Moreover, compared with the rechargeable battery of the examples 6-7 of a comparison equipped with the negative electrode with which the amount of aluminum contains the hydrogen storing metal alloy of little presentation, after leaving the rechargeable battery of the examples 14-18 equipped with the negative electrode containing the hydrogen storing metal alloy which has the presentation expressed with (2) types mentioned above under hot environments, it is understood that the capacity maintenance factor at the time of discharging at high rate is high.

[0110] (Examples 19-38 and examples 8-10 of a comparison) Weighing capacity of each element was carried out so that it might become the presentation shown in the following table 3, it dissolved with the high frequency induction furnace under argon atmosphere, teeming and solidification of were done at water-cooled copper mold, and the alloy ingot was obtained. It continued and heat-treated on the conditions shown in the following table 4 under argon atmosphere at each alloy ingot. In addition, Lm in Table 3 (1) consists of 98% of the weight of La, 0.02% of the weight of Ce, 0.08% of the weight of Pr, and 1% of the weight of Nd, Lm (2) consists of 48% of the weight of La, 4% of the weight of Ce, 13% of the weight of Pr, and 35% of the weight of Nd, and Mm consists of 38% of the weight of La, 47.3% of the weight of Ce, 5.5% of the weight of Pr, 9% of the weight of Nd, and 0.2% of the weight of Sm.

[0111] About the hydrogen storing metal alloy ingot of the acquired examples 19-38 and the examples 8-10 of a comparison, the space quantity whose Mg concentration per unit area in a cross section is 0.5 to 2.0 times the average is measured, and the result is written together to Table 4. This measuring method is made into an example and the hydrogen storing metal alloy of an example 29 is explained. The reflection electron image was photoed for the cross section of the hydrogen storing metal alloy ingot of an example 29 by one 200 times the scale factor of this with the electron probe microanalyzer (EPMA). The obtained reflection electron image is shown in drawing 3. Mg was mapped about the obtained reflection electron image, Mg number of counts (Mg concentration) for every unit area was measured, and it asked for the rate of area occupied in a cross section for every Mg number of counts. The result is shown in drawing 4. In addition, the axis of abscissa of drawing 4 is Mg number of counts per unit area, and an axis of ordinate is a rate of area in a cross section. The average Mg number of counts per unit area was computed from the distribution map of Mg number of counts shown in this drawing 4. In this case, the average Mg number of counts per unit area was 315. Subsequently, the actual number of counts was compared with this average for every unit area, and the space quantity whose Mg number of counts per unit area is 0.5 to 2.0 times the average was calculated.

[0112] It turns out that the part which as for the hydrogen storing metal alloy of an example 29 Mg is segregating so that clearly from the reflection electron image of drawing 3 which the amount of said field is 99% and mentioned above hardly exists.

[0113] Subsequently, the hydrogen storing metal alloy ingot of examples 19-38 and the examples 8-10 of a comparison was ground in argon atmosphere so that mean particle diameter might be set to 35 micrometers, and hydrogen storing metal alloy powder was obtained.



[0114] Subsequently, about the hydrogen storing metal alloy powder of examples 19-38 and the examples 8-10 of a comparison, the hydrogen absorption rate (H/M, h-1) in 10 degrees C is measured using the temperature scanning type hydrogen absorption emission characteristic evaluation equipment shown in drawing 2 mentioned above, and the result is shown in the following table 5.

[0115] Furthermore, the trial cell equipped with the electrode containing the hydrogen storing metal alloy powder of examples 19-38 and the examples 8-10 of a comparison as a negative electrode was assembled, and discharge capacity and a cycle life were measured.

[0116] First, each alloy powder and electrolytic copper powder were mixed at a rate of 1:3 by the weight ratio, and the diameter produced 10mm pellet by pressurizing 1g of this mixture for 5 minutes by the pressure of 10 ton/cm<sup>2</sup>. The electrode (negative electrode) was produced by inserting this pellet at the wire gauze of nickel, carrying out spot welding of the circumference, carrying out a pressure welding, and carrying out spot welding of the lead wire of nickel.

[0117] The obtained negative electrode was immersed in the potassium-hydroxide water solution of 8 conventions with the sintering type nickel electrode which is a counter electrode, respectively, respectively, and the charge and discharge test was performed in 45 degrees C. It stopped for 10 minutes and charge-and-discharge conditions were made into what discharges until it is set to -0.7V to a mercury oxide electrode with a 200mA [ per 1g of hydrogen storing metal alloys ] current, after charging for 2.5 hours with a 200mA [ per 1g of hydrogen storing metal alloys ] current. Such a charge-and-discharge cycle is repeated, the maximum discharge capacity and a cycle life are measured, and the result is written together to the following table 5. However, let a cycle life be the number of cycles at the time of discharge capacity falling to 70% of the maximum discharge capacity.

[0118] Moreover, the sealing form nickel hydrogen rechargeable battery explained below using the hydrogen storing metal alloy powder of examples 19-38 and the examples 8-10 of a comparison was assembled.

[0119] each hydrogen storing metal alloy powder 100 weight section -- receiving -- the polytetrafluoroethylene (PTFE) 1 weight section, the sodium polyacrylate 0.2 weight section, and the carboxymethyl-cellulose 0.2 weight section -- and water 50 weight section addition was carried out, and it stirred, was made the shape of a paste, and applied and dried to punching nickel-plating iron sheet metal, and the coating plate was produced. After carrying out Shirabe thickness of this coating plate by the roll press, it judged and the negative electrode whose amount of hydrogen storing metal alloys is 8g was produced.

[0120] Moreover, capacity produced the paste type nickel positive electrode of 1500mAh(s) with the well-known technique.

[0121] It wound spirally through the nonwoven fabric made from polyolefine with which the graft polymerization of the acrylic acid was carried out as a separator between said negative electrodes and said positive electrodes, and the electrode group was produced. Nominal capacity assembled the sealing form cylindrical nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1500mAh(s) by containing and obturating 2.4ml of alkali electrolytic solutions which consist of NaOH of KOH of said electrode group and 7 mol/L, and 0.5 mol/L, and LiOH of 0.5 mol/L in a closed-end cylindrical cup.

[0122] About the rechargeable battery of the acquired examples 19-38 and the examples 8-10 of a comparison, after leaving it at a room temperature for after [ obturation ] 24 hours, the charge-and-discharge cycle which discharges until cell voltage is set to 0.8V with charge and a 150mA current by the 150mA current for 15 hours was performed 5 times. When it falls by 10mV from the maximum electrical potential difference at the time of charge, after pulling and continuing, charging with a 1500mA current under a 45-degree C environment, and charging by the -deltaV method which ends charge, the charge-and-discharge cycle which discharges until cell voltage is set to 1.0V with a 1500mA current is repeated, the number of charge-and-discharge cycles until discharge capacity falls to 70% of initial capacity is measured, and the result is written together to the following table 5.

[0123]

[Table 3]

	組成	Ce 量 (重量%)
実施例 19	La <sub>0.71</sub> Mg <sub>0.29</sub> Ni <sub>2.9</sub> Co <sub>0.3</sub> Al <sub>0.07</sub>	0
実施例 20	La <sub>0.5</sub> Pr <sub>0.22</sub> Mg <sub>0.28</sub> Ni <sub>3.02</sub> Co <sub>0.25</sub> Cr <sub>0.02</sub> Al <sub>0.03</sub>	0
実施例 21	La <sub>0.48</sub> Nd <sub>0.22</sub> Mg <sub>0.3</sub> Ni <sub>2.9</sub> Co <sub>0.2</sub> Cu <sub>0.05</sub> Mn <sub>0.07</sub>	0
実施例 22	La <sub>0.68</sub> Mg <sub>0.32</sub> Ni <sub>2.83</sub> Cu <sub>0.1</sub> Cr <sub>0.05</sub> Al <sub>0.03</sub> Nb <sub>0.01</sub>	0.02
実施例 23	La <sub>0.78</sub> Mg <sub>0.22</sub> Ni <sub>3.09</sub> Co <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.05</sub> Si <sub>0.01</sub>	4
実施例 24	La <sub>0.52</sub> Ce <sub>0.05</sub> Sn <sub>0.15</sub> Mg <sub>0.28</sub> Ni <sub>2.8</sub> Mn <sub>0.05</sub> Co <sub>0.45</sub> Cr <sub>0.02</sub> Zn <sub>0.01</sub>	5
実施例 25	La <sub>0.7</sub> Y <sub>0.03</sub> Mg <sub>0.27</sub> Ni <sub>3.01</sub> Co <sub>0.25</sub> Al <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.03</sub> Sn <sub>0.02</sub>	0.02
実施例 26	La <sub>0.3</sub> La <sub>0.36</sub> Mg <sub>0.34</sub> Ni <sub>2.54</sub> Co <sub>0.53</sub> Mn <sub>0.1</sub> Mo <sub>0.01</sub> Al <sub>0.05</sub> P <sub>0.01</sub>	0.02
実施例 27	La <sub>0.74</sub> Mg <sub>0.26</sub> Ni <sub>3.05</sub> Co <sub>0.33</sub> Mn <sub>0.1</sub> W <sub>0.01</sub> B <sub>0.01</sub>	4
実施例 28	La <sub>0.4</sub> La <sub>0.18</sub> Mg <sub>0.16</sub> Mn <sub>0.26</sub> Ni <sub>3.0</sub> Co <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.08</sub> Ga <sub>0.02</sub> Si <sub>0.02</sub>	0.02
実施例 29	La <sub>0.72</sub> Mg <sub>0.28</sub> Ni <sub>2.67</sub> Co <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.1</sub> Al <sub>0.04</sub>	4
実施例 30	La <sub>0.3</sub> La <sub>0.35</sub> Mg <sub>0.3</sub> Ca <sub>0.05</sub> Ni <sub>2.71</sub> Co <sub>0.35</sub> Al <sub>0.04</sub> Ta <sub>0.02</sub> Li <sub>0.01</sub>	0.02
実施例 31	La <sub>0.74</sub> Mg <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.01</sub> Ni <sub>3.11</sub> Co <sub>0.3</sub> Cu <sub>0.05</sub> Cr <sub>0.05</sub> Al <sub>0.02</sub>	4
実施例 32	La <sub>0.71</sub> Mg <sub>0.28</sub> Hf <sub>0.01</sub> Ni <sub>3.1</sub> Cr <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.05</sub> Al <sub>0.02</sub> P <sub>0.01</sub>	4
実施例 33	La <sub>0.71</sub> Mg <sub>0.28</sub> Zr <sub>0.01</sub> Ni <sub>2.71</sub> Co <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.05</sub> Al <sub>0.05</sub>	4
実施例 34	La <sub>0.74</sub> Mg <sub>0.24</sub> Ti <sub>0.02</sub> Ni <sub>3.18</sub> Co <sub>0.33</sub> Si <sub>0.05</sub> Nb <sub>0.02</sub> Al <sub>0.02</sub>	4
実施例 35	La <sub>0.71</sub> Mg <sub>0.28</sub> Zr <sub>0.01</sub> Ni <sub>2.8</sub> Co <sub>0.28</sub> Mn <sub>0.05</sub> Al <sub>0.05</sub> Cr <sub>0.02</sub> V <sub>0.02</sub> P <sub>0.01</sub>	4
実施例 36	La <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.14</sub> Mg <sub>0.24</sub> Zr <sub>0.02</sub> Ni <sub>3.37</sub> Cu <sub>0.1</sub> Cr <sub>0.18</sub> B <sub>0.01</sub>	0.02
実施例 37	La <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.14</sub> Mg <sub>0.25</sub> Ti <sub>0.01</sub> Ni <sub>2.93</sub> Co <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.05</sub> Zn <sub>0.05</sub>	0.02
実施例 38	La <sub>0.7</sub> Mg <sub>0.31</sub> Zr <sub>0.01</sub> Ni <sub>2.87</sub> Co <sub>0.18</sub> Ga <sub>0.02</sub> Ta <sub>0.01</sub> Si <sub>0.05</sub>	4
比較例 8	La <sub>0.75</sub> Mg <sub>0.25</sub> Ni <sub>3.25</sub> Co <sub>0.3</sub>	4
比較例 9	Mn <sub>0.7</sub> Mg <sub>0.29</sub> Zr <sub>0.01</sub> Ni <sub>3.11</sub> Co <sub>0.4</sub>	47.3
比較例 10	Mn <sub>0.74</sub> Mg <sub>0.26</sub> Ni <sub>3.01</sub> Co <sub>0.4</sub> Al <sub>0.05</sub>	47.3

[0124]

[Table 4]

	熱処理条件	合金中の Mg 濃度が平均値の 0.5~2 倍の範囲である領域の割合
実施例 19	900°C × 5hrs.	93%
実施例 20	900°C × 10hrs.	91%
実施例 21	930°C × 5hrs.	90%
実施例 22	920°C × 5hrs.	89%
実施例 23	950°C × 5hrs.	92%
実施例 24	880°C × 5hrs.	90%
実施例 25	900°C × 1hr. + 3°C/min. で徐冷 + 800°C × 30min.	97%
実施例 26	930°C × 1hr. + 1°C/min. で徐冷 + 820°C × 1hr.	95%
実施例 27	960°C × 10min. + 0.5°C/min. で徐冷 + 850°C × 1hr.	98%
実施例 28	950°C × 30min. + 5°C/min. で徐冷 + 850°C × 1hr.	98%
実施例 29	950°C × 2hrs. + 0.07°C/min. で徐冷 + 800°C × 30min.	89%
実施例 30	940°C × 1hr. + 0.8°C/min. で徐冷 + 820°C × 1hr.	95%
実施例 31	930°C × 1hr. + 0.3°C/min. で徐冷 + 800°C × 1hr.	95%
実施例 32	930°C × 2hr. + 0.2°C/min. で徐冷 + 820°C × 1hr.	94%
実施例 33	930°C × 1hr. + 2°C/min. で徐冷 + 800°C × 1hr.	92%
実施例 34	950°C × 1hr. + 3°C/min. で徐冷 + 820°C × 1hr.	91%
実施例 35	950°C × 2hr. + 0.4°C/min. で徐冷 + 850°C × 10min.	98%
実施例 36	930°C × 1hr. + 1°C/min. で徐冷 + 820°C × 1hr.	94%
実施例 37	960°C × 1hr. + 0.5°C/min. で徐冷 + 850°C × 30min.	96%
実施例 38	970°C × 1hr. + 0.8°C/min. で徐冷 + 900°C × 1hr.	92%
比較例 8	700°C × 10hrs.	65%
比較例 9	820°C × 1hr. + 1°C/min. で徐冷 + 620°C × 1hr.	60%
比較例 10	800°C × 1hr. + 3°C/min. で徐冷 + 600°C × 1hr.	63%

[0125]

[Table 5]

	水素吸蔵速度 ( $\text{H}/\text{M} \cdot \text{h}^{-1}$ )	放電容量 ( $\text{mAh/g}$ )	サイクル寿命	密閉型二次電池の サイクル寿命
実施例 19	0.95	330	280	180
実施例 20	0.90	350	300	220
実施例 21	1.05	356	320	230
実施例 22	1.10	340	290	240
実施例 23	1.07	330	330	225
実施例 24	0.98	300	335	250
実施例 25	0.97	310	295	230
実施例 26	1.08	335	310	225
実施例 27	1.11	320	300	220
実施例 28	1.06	335	305	236
実施例 29	0.99	350	320	250
実施例 30	1.00	340	285	235
実施例 31	1.08	335	310	230
実施例 32	0.92	330	320	235
実施例 33	0.97	325	310	230
実施例 34	0.98	320	320	225
実施例 35	1.01	335	310	235
実施例 36	1.04	310	300	215
実施例 37	0.98	320	305	200
実施例 38	1.15	300	295	205
比較例 8	0.4	280	100	80
比較例 9	0.3	100	200	20
比較例 10	0.5	120	250	30

[0126] The hydrogen storing metal alloy of examples 19-38 with which it has the presentation expressed with the following general formula (3), and 70% or more of fields whose Mg concentration per unit area is twice [ 0.5 to ] the average exists in a cross section is understood that hydrogen absorption and an emission rate are high compared with the hydrogen storing metal alloy of the examples 8-10 of a comparison which said field is not filled to 70% so that clearly from Table 3 - 5.

[0127] Moreover, compared with the rechargeable battery of the examples 8-10 of a comparison equipped with the negative electrode containing the hydrogen storing metal alloy which said field is not filled to 70%, the rechargeable battery of the examples 19-38 equipped with the negative electrode containing the hydrogen storing metal alloy with which it has the presentation expressed with the following general formula (3), and 70% or more of fields whose Mg concentration per unit area is 0.5 to 2 twice the average exists in a cross section has a high discharge capacity, and a \*\*\*\*\* understands a charge-and-discharge cycle life for it.

[0128]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, according to this invention, the surface smoothness of the equilibrium pressure at the time of hydrogen absorption and emission is high, and the hydrogen storing metal alloy with which the differential pressure at the time of hydrogen absorption and emission was reduced can be offered. Moreover, according to this invention, the hydrogen storing metal alloy hydrogen absorption and whose emission rate improved can be offered. Furthermore, according to this invention, it is high capacity and a long lasting rechargeable battery can be offered. Moreover, according to this invention, it is controlled that corrosion oxidation of the hydrogen storing metal alloy is carried out with the alkali electrolytic solution, and it can offer the rechargeable battery whose high-rate-discharge property improved. Moreover, according to this invention, it is controlled that corrosion oxidation of the hydrogen storing metal alloy is carried out with the alkali electrolytic solution, and discharge capacity and a charge-and-discharge cycle life can improve and carry out a rechargeable battery.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-265229

(P2000-265229A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 2 2 C 19/00		C 2 2 C 19/00	F 5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/38		H 0 1 M 4/38	A 5 H 0 2 8
10/30		10/30	Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平11-70484

(22) 出願日 平成11年3月16日 (1999.3.16)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 河野 龍興

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝川崎事業所内

(72) 発明者 酒井 勲

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝川崎事業所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外 6 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金及び二次電池

(57) 【要約】

【課題】 水素吸蔵時及び放出時の平衡圧の平坦性が高く、かつ水素吸蔵時及び放出時の圧力差が低減された水素吸蔵合金を提供することを目的とする。

【解決手段】 下記一般式 (1) で表される組成を有することを特徴とする。

$Mg_a (La_{1-b}Rb)_ {1-a}Ni_xCo_yM_{1z} \cdots (1)$

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される組成を有することを特徴とする水素吸蔵合金。

$Mg_a(La_{1-b}R1_b)_{1-a}Ni_xCo_yM1_z \cdots (1)$   
ただし、R1はYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも2種類の元素で、かつ前記R1と前記Laの含量に対するCe含有量が20重量%未満であり、M1はMn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P及びBから選ばれる少なくとも1種類の元素、原子比a、b、X、Y及びZはそれぞれ0.15 < a < 0.35、0.55 ≤ b ≤ 0.95、0 ≤ Y ≤ 1.5、0 ≤ Z ≤ 0.2、2.9 < X + Y + Z < 3.5として規定される。

【請求項2】 正極と、下記一般式(1)で表される組成を有する水素吸蔵合金を含む負極と、前記正極と前記負極の間に介装されたセパレータと、アルカリ電解液とを備えることを特徴とする二次電池。

$Mg_a(La_{1-b}R1_b)_{1-a}Ni_xCo_yM1_z \cdots (1)$   
ただし、R1はYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも2種類の元素で、かつ前記R1と前記Laの含量に対するCe含有量が20重量%未満であり、M1はMn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P及びBから選ばれる少なくとも1種類の元素、原子比a、b、X、Y及びZはそれぞれ0.15 < a < 0.35、0.55 ≤ b ≤ 0.95、0 ≤ Y ≤ 1.5、0 ≤ Z ≤ 0.2、2.9 < X + Y + Z < 3.5として規定される。

【請求項3】 下記一般式(2)で表される組成を有することを特徴とする水素吸蔵合金。

$Mg_aR2_{1-a-b}T1_bNi_{z-x-y}Al_xM2_y \cdots (2)$   
ただし、R2はYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種類の元素で、かつLa含有量が55重量%未満であり、T1はCa, Ti, Zr, Hf, Li, Na, K, Rb, Cs, Sr及びBaから選ばれる少なくとも1種類の元素、M2はCo, Mn, Fe, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P及びSから選ばれる少なくとも1種類の元素、原子比a、b、X、Y及びZはそれぞれ0.1 ≤ a < 0.3、0 ≤ b ≤ 0.3、0.2 < X < 0.7、0.1 ≤ Y ≤ 3.0、3.25 ≤ Z ≤ 4.5として規定される。

【請求項4】 正極と、下記一般式(2)で表される組成を有する水素吸蔵合金を含む負極と、前記正極と前記負極の間に介装されたセパレータと、アルカリ電解液とを備えることを特徴とする二次電池。

$Mg_aR2_{1-a-b}T1_bNi_{z-x-y}Al_xM2_y \cdots (2)$   
ただし、R2はYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種類の元素で、かつLa含有量が55重量%未満であり、T1はCa, Ti, Zr, Hf, Li, Na, K, Rb, Cs, Sr及びBaから選ばれる少なくとも1種類の元素、M2はCo, Mn, Fe, Ga, Zn,

Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P及びSから選ばれる少なくとも1種類の元素、原子比a、b、X、Y及びZはそれぞれ0.1 ≤ a < 0.3、0 ≤ b ≤ 0.3、0.2 < X < 0.7、0.1 ≤ Y ≤ 3.0、3.25 ≤ Z ≤ 4.5として規定される。

【請求項5】 下記一般式(3)で表される組成を有し、かつ断面において単位面積当たりのMg濃度が平均値の0.5～2倍である領域が70%以上存在することを特徴とする水素吸蔵合金。

10  $Mg_aR3_{1-a-b}T2_bNi_{z-x}M3_x \cdots (3)$   
ただし、R3はYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種類の元素で、T2はCa, Ti, Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種類の元素、M3はCo, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, Li, P及びSから選ばれる少なくとも1種類の元素、原子比a、b、X及びZはそれぞれ0.2 ≤ a ≤ 0.35、0 ≤ b ≤ 0.3、0 < X ≤ 2.0、3 ≤ Z ≤ 3.8として規定される。

20 【請求項6】 正極と、下記一般式(3)で表される組成を有し、かつ断面において単位面積当たりのMg濃度が平均値の0.5～2倍である領域が70%以上存在する水素吸蔵合金を含む負極と、前記正極と前記負極の間に介装されたセパレータと、アルカリ電解液とを備えることを特徴とする二次電池。

$Mg_aR3_{1-a-b}T2_bNi_{z-x}M3_x \cdots (3)$   
ただし、R3はYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種類の元素で、T2はCa, Ti, Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種類の元素、M3はCo, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, Li, P及びSから選ばれる少なくとも1種類の元素、原子比a、b、X及びZはそれぞれ0.2 ≤ a ≤ 0.35、0 ≤ b ≤ 0.3、0 < X ≤ 2.0、3 ≤ Z ≤ 3.8として規定される。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸蔵合金及び二次電池に関する。

## 40 【0002】

【従来の技術】水素吸蔵合金は、安全に、かつ容易にエネルギー源としての水素を貯蔵できる合金であり、新しいエネルギー変換及び貯蔵材料として非常に注目されている。機能性材料としての水素吸蔵合金の応用分野は、水素の貯蔵・輸送、熱の貯蔵・輸送、熱-機械エネルギーの変換、水素の分離・精製、水素同位体の分離、水素を活物質とした電池、合成化学における触媒、温度センサなどの広範囲に亘って提案されている。とりわけ、金属酸化物・水素二次電池への応用・実用化は盛んに行われており、高容量化、長寿命化を目指した研究・開発が

進められている。

【0003】ところで、水素吸蔵合金としてはAB<sub>5</sub>型希土類-ニッケル系金属間化合物が実用に供されている。また、希土類-ニッケル系金属間化合物は、AB<sub>5</sub>型以外にも多数存在する。Mat. Res. Bull. 11, (1976) 1241には、希土類元素をAB<sub>5</sub>型よりも多量に含む金属間化合物がAB<sub>5</sub>型よりも常温付近で多量の水素を吸蔵することが開示されている。また、Aサイトを希土類元素とMgの混合物にした例では、J. Less-Common Metals, 73, (1980) 339にLa<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Ni<sub>2</sub>系合金が報告されている。しかしながら、両者とも水素との安定性が高すぎて水素を放出し難く、また組成によっては水素化に伴って合金成分が安定水素化物と金属とに分離するという問題点がある。

【0004】一方、希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金においてMgを適量含み、かつ希土類成分中のCe含有量が制御された範囲内にあると、規則構造を有し、水素の吸蔵・放出に伴う合金成分の分離がほとんどないことが知られている。

【0005】しかしながら、このような水素吸蔵合金は、水素吸蔵時の平衡圧と水素放出時の平衡圧の差が特に金属原子数に対する水素原子数の比が小さい領域において大きくなり、水素ガスの貯蔵用として用いて水素を完全に回収する際には吸蔵時に印加した圧力よりもかなり低い圧力になっているという問題点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水素吸蔵時及び放出時の平衡圧の平坦性が高く、かつ水素吸蔵時及び放出時の圧力差が低減された水素吸蔵合金を提供することを目的とする。

【0007】また、本発明は、水素吸蔵・放出速度が向上された水素吸蔵合金を提供しようとするのである。

【0008】さらに、本発明は、放電容量及びサイクル寿命が向上された二次電池を提供しようとするものである。

【0009】また、本発明は、水素吸蔵合金がアルカリ電解液で腐食酸化されるのが抑制され、高率放電特性が向上された二次電池を提供しようとするものである。

【0010】本発明は、水素吸蔵合金がアルカリ電解液で腐食酸化されるのが抑制され、放電容量及び充放電サイクル寿命が向上された二次電池を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記一般式(1)で表される組成を有することを特徴とする水素吸蔵合金が提供される。

【0012】

$Mg_a(La_{1-b}R_{1b})_{1-a}Ni_xCo_yM_{1z} \cdots (1)$

ただし、R1はYを含む希土類元素から選ばれる少なく

とも2種類の元素で、かつ前記R1と前記Laの含量に対するCe含有量が20重量%未満であり、M1はMn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P及びBから選ばれる少なくとも1種類の元素、原子比a、b、X、Y及びZはそれぞれ $0.15 < a < 0.35$ 、 $0.55 \leq b \leq 0.95$ 、 $0 \leq Y \leq 1.5$ 、 $0 \leq Z \leq 0.2$ 、 $2.9 < X+Y+Z < 3.5$ として規定される。

【0013】本発明によれば、正極と、下記一般式(1)で表される組成を有する水素吸蔵合金を含む負極と、前記正極と前記負極の間に介装されたセパレータと、アルカリ電解液とを備えることを特徴とする二次電池が提供される。

【0014】

$Mg_a(La_{1-b}R_{1b})_{1-a}Ni_xCo_yM_{1z} \cdots (1)$

ただし、R1はYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも2種類の元素で、かつ前記R1と前記Laの含量に対するCe含有量が20重量%未満であり、M1はMn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P及びBから選ばれる少なくとも1種類の元素、原子比a、b、X、Y及びZはそれぞれ $0.15 < a < 0.35$ 、 $0.55 \leq b \leq 0.95$ 、 $0 \leq Y \leq 1.5$ 、 $0 \leq Z \leq 0.2$ 、 $2.9 < X+Y+Z < 3.5$ として規定される。

【0015】本発明によれば、下記一般式(2)で表される組成を有することを特徴とする水素吸蔵合金が提供される。

【0016】

$Mg_aR_{2i-a-b}T_{1b}Ni_{z-x-y}Al_xM_{2y} \cdots (2)$

ただし、R2はYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種類の元素で、かつLa含有量が55重量%未満であり、T1はCa, Ti, Zr, Hf, Li, Na, K, Rb, Cs, Sr及びBaから選ばれる少なくとも1種類の元素、M2はCo, Mn, Fe, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P及びSから選ばれる少なくとも1種類の元素、原子比a、b、X、Y及びZはそれぞれ $0.1 \leq a < 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.2 < X < 0.7$ 、 $0.1 \leq Y \leq 3.0$ 、 $3.25 \leq Z \leq 4.5$ として規定される。

【0017】本発明によれば、正極と、下記一般式(2)で表される組成を有する水素吸蔵合金を含む負極と、前記正極と前記負極の間に介装されたセパレータと、アルカリ電解液とを備えることを特徴とする二次電池が提供される。

【0018】

$Mg_aR_{2i-a-b}T_{1b}Ni_{z-x-y}Al_xM_{2y} \cdots (2)$

ただし、R2はYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種類の元素で、かつLa含有量が55重量%未満であり、T1はCa, Ti, Zr, Hf, Li, Na, K, Rb, Cs, Sr及びBaから選ばれる少なくとも

1種類の元素、M2はCo, Mn, Fe, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P及びSから選ばれる少なくとも1種類の元素、原子比a、b、X、Y及びZはそれぞれ $0.1 \leq a < 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.2 < X < 0.7$ 、 $0.1 \leq Y \leq 3.0$ 、 $3.25 \leq Z \leq 4.5$ として規定される。

【0019】本発明によれば、下記一般式(3)で表される組成を有し、かつ断面において単位面積当たりのMg濃度が平均値の0.5～2倍である領域が70%以上存在することを特徴とする水素吸蔵合金が提供される。

【0020】

$Mg_a R_{3(1-a-b)} T_{2b} Ni_{1-x} M_{3x} \dots (3)$

ただし、R3はYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種類の元素で、T2はCa, Ti, Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種類の元素、M3はCo, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, Li, P及びSから選ばれる少なくとも1種類の元素、原子比a、b、X及びZはそれぞれ $0.2 \leq a \leq 0.35$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0 < X \leq 2.0$ 、 $3 \leq Z \leq 3.8$ として規定される。

【0021】本発明によれば、正極と、下記一般式(3)で表される組成を有し、かつ断面において単位面積当たりのMg濃度が平均値の0.5～2倍である領域が70%以上存在する水素吸蔵合金を含む負極と、前記正極と前記負極の間に介装されたセパレータと、アルカリ電解液とを備えることを特徴とする二次電池が提供される。

【0022】

$Mg_a R_{3(1-a-b)} T_{2b} Ni_{1-x} M_{3x} \dots (3)$

ただし、R3はYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種類の元素で、T2はCa, Ti, Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種類の元素、M3はCo, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, Li, P及びSから選ばれる少なくとも1種類の元素、原子比a、b、X及びZはそれぞれ $0.2 \leq a \leq 0.35$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0 < X \leq 2.0$ 、 $3 \leq Z \leq 3.8$ として規定される。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る第1～第3の水素吸蔵合金について説明する。

【0024】(第1の水素吸蔵合金)この水素吸蔵合金は、下記一般式(1)で表される組成を有する。

【0025】

$Mg_a (La_{1-b} R_{1b})_{1-a} Ni_x Co_y M_{1z} \dots (1)$

ただし、R1はYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも2種類の元素で、かつ前記R1と前記Laの含量に対するCe含有量が20重量%未満であり、M1はMn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn,

Cu, Si, P及びBから選ばれる少なくとも1種類の元素、原子比a、b、X、Y及びZはそれぞれ $0.15 < a < 0.35$ 、 $0.55 \leq b \leq 0.95$ 、 $0 \leq Y \leq 1.5$ 、 $0 \leq Z \leq 0.2$ 、 $2.9 < X + Y + Z < 3.5$ として規定される。

【0026】前記原子比aが前記範囲を外れると、水素放出特性及びサイクル特性が低下する。原子比aのより好ましい範囲は、 $0.2 \leq a \leq 0.3$ である。

【0027】R1は、3種類以上の希土類元素から構成されることが好ましい。かかるR1としては、例えば、希土類元素の混合物であるミッシュメタルを挙げることができる。R1としては、Pr, Nd, Sm及びYから選ばれる3種類以上の希土類元素からなるものが好ましい。また、R1は、R1とLaの含量に対するCe含有量が20重量%未満であるか、またはCeを含まないものである。R1とLaの含量に対するCe含有量を20重量%以上にすると、CaCu<sub>2</sub>型結晶構造を有する相が増加して気相水素の放出時末期における平衡圧低下が顕著に生じる恐れがある。Ce含有量は、15重量%以下にすることがより好ましい。

【0028】R1の原子比bを前記範囲にすることによって、水素を放出し難いという問題点を改善することができ、水素吸蔵量が大きな水素吸蔵合金を得ることができる。原子比bを0.55未満にすると、水素が安定になり過ぎる吸蔵サイトが増加するため、完全な放出を行うために必要な水素平衡圧が低下する。一方、原子比bが0.95を越えると、水素吸蔵合金に均質性を向上させるための熱処理を施す際、熱処理温度を高くする必要が生じ、熱処理中におけるMgの蒸散量が増加し、組成の制御が著しく困難になる恐れがある。原子比bのより好ましい範囲は、 $0.6 \leq b \leq 0.8$ である。

【0029】水素吸蔵合金中にCoを含有させることによって、吸蔵時における吸蔵平衡圧の平坦性を向上させることができる。原子比Yが1.5を越えると、吸蔵量が著しく減少する。原子比Yのより好ましい範囲は、 $0.5 \leq Y \leq 1.0$ である。

【0030】水素吸蔵合金中に元素M1を含有させることによって、水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を向上させることができると共に、平衡水素圧を適切な範囲にすることができる。これは、元素M1により合金内に侵入した水素の拡散や水素吸蔵合金の吸蔵・放出が容易になることなどが起因とするものと推測される。元素M1としては、Mn, Al, Si, Cr及びFeを用いるのがより好ましい。元素M1の原子比Yが0.2を越えると、水素吸蔵・放出量が低下する。原子比Yのより好ましい範囲は $0.01 \leq Y \leq 1.5$ であり、更に好ましい範囲は $0.05 \leq Y \leq 1.0$ である。

【0031】原子比X、Y及びZの合計を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。原子比X、Y及びZの合計値を2.9以下にすると、合金内の

水素が安定化するサイトが顕著に増加するため、合金の気相水素の放出時末期における平衡圧が著しく低下する。この合計値を2.9より大きくすることによって、水素吸蔵・放出特性を優れたものにすることができる。しかしながら、原子比X、Y及びZの合計値を3.5以上にすると、熱処理による均質化が困難となり、異相を生じて水素吸蔵時及び放出時の平衡圧の平坦性を損なう恐れがある。合計値のより好ましい範囲は、 $3.0 < X + Y + Z < 3.4$ である。

【0032】また、本発明に係る第1の水素吸蔵合金は、不純物としてC、N、O、F等の元素を特性を阻害しない範囲内含むことを許容する。なお、これらの不純物の含有量は各々1重量%以下であることが好ましい。

【0033】この水素吸蔵合金は、例えば、以下の(1)～(3)に説明する方法によって作製される。

【0034】(1)各元素を秤量し、例えばアルゴンガスのような不活性雰囲気下で単ロール法、双ロール法等の溶湯急冷法か、あるいはガスアトマイズ法等の超急冷法により前記合金を作製する。

【0035】(2)各元素を秤量し、アルゴンガスのような不活性雰囲気下で高周波誘導溶解し、金型等に鑄造することにより前記合金を作製する。

【0036】(3)RNi<sub>5</sub>系、R<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>系、RNi<sub>3</sub>系、RNi<sub>2</sub>系、Mg<sub>2</sub>Ni系またはMgNi<sub>2</sub>系等の母合金を高周波誘導溶解にて作製し、目的組成になるように各母合金を秤量し、これを高周波誘導溶解して金型等に鑄造することにより前記合金を作製する。

【0037】本発明に係る第1の水素吸蔵合金は、真空中もしくは不活性雰囲気下において300℃以上、融点未満の温度で熱処理が施されていることが好ましい。かかる熱処理により合金中のAB<sub>5</sub>相やAB<sub>2</sub>相等の存在量を低減することができると共に、格子歪みを緩和することができるため、水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を向上することができる。熱処理温度のより好ましい範囲は、750℃～1050℃である。更に好ましい範囲は、800～1000℃である。また、最適な熱処理時間は、熱処理温度により変動するものではあるが、目安として0.1～500時間、好ましくは0.5～100時間、さらに好ましくは1～20時間が良い。

【0038】(第2の水素吸蔵合金)この水素吸蔵合金は、下記一般式(2)で表される組成を有する。

【0039】

$MgaR21-a-bT1bNiz-xYAlxM2y \cdots (2)$   
ただし、R2はYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種類の元素で、かつLa含有量が5重量%未満であり、T1はCa、Ti、Zr、Hf、Li、Na、K、Rb、Cs、Sr及びBaから選ばれる少なくとも1種類の元素、M2はCo、Mn、Fe、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、P及びSから選ばれる少なくとも1種類の元素、原

子比a、b、X、Y及びZはそれぞれ $0.1 \leq a < 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.2 < X < 0.7$ 、 $0.1 \leq Y \leq 3.0$ 、 $3.25 \leq Z \leq 4.5$ として規定される。

【0040】Mgの原子比aが前記範囲を外れると、水素吸蔵合金の水素放出特性及びサイクル特性が低下し、また大きな放電容量を有し、サイクル特性に優れた二次電池を実現することが困難になる。原子比aのより好ましい範囲は、 $0.15 \leq a \leq 0.28$ である。

【0041】R2としては、水素吸蔵合金電極の低コスト化を考慮すると、La、Ce、Pr、Nd及びYから選ばれる少なくとも1種の元素を使用することが好ましい。中でも、希土類元素の混合物であるミッシュメタルを使用することがより好ましい。

【0042】Alの原子比Xを前述した範囲にした際にR2中のLa含有量が5重量%を越え、合金の水素吸蔵・放出速度が低下し、また二次電池のサイクル寿命が短くなり、特定量のAlを含むことの効果が得られなくなる。La含有量は、50重量%以下にすることがより好ましい。一方、La含有量が1.0重量%よりも少なくなると、吸蔵時の平衡圧が高くなり過ぎるため、吸蔵させるのが困難となる。よって、La含有量の下限値は、1.0重量%にすることが好ましい。

【0043】R2は、Ce含有量が20重量%未満(0重量%を含む)であることが好ましい。Alの原子比Xを前述した範囲にした際にCe含有量が20重量%を越え、AB<sub>5</sub>型結晶構造を有する相が多くなる恐れがあるため、合金の水素吸蔵・放出速度と二次電池の高率放電特性並びにサイクル寿命を改善できなくなる可能性がある。

【0044】水素吸蔵合金に熱処理を施す場合に前記合金にT1を含有させることによって、熱処理温度を低くすることができるため、前記合金の均質性を高めることができる。T1としては、Ti、Zr、Li、Sr、Baを用いることが好ましい。また、T1の原子比bが0.3を越え、熱処理温度が大幅に低下するため、合金の主相が分解し、また二次電池の放電容量が低下する。原子比bのより好ましい範囲は、 $0.05 \leq b \leq 0.2$ である。

【0045】Alの原子比Xが前記範囲を外れると、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出速度並びにアルカリ電解液のようなアルカリ水溶液に対する耐食性と、二次電池の高率放電特性及びサイクル寿命を向上させることが困難になる。原子比Xのより好ましい範囲は、 $0.25 \leq X \leq 0.6$ である。

【0046】水素吸蔵合金に元素M2を含有させることによって、合金の水素吸蔵・放出速度のような水素吸蔵・放出特性を向上することができると共に、二次電池のサイクル特性を飛躍的に改善することができる。このように水素吸蔵・放出特性が改善されるのは、元素M2により合金内に侵入した水素の拡散や水素吸蔵合金の吸蔵



・放出が容易になることなどが起因とするものと推測される。M2としては、Co, Mn, Fe, Ga, Cu, Si, Crを用いることが好ましい。元素M2の原子比Yが前記範囲を外れると、合金において高い水素吸蔵・放出速度が得られず、また二次電池の放電容量が低下する。原子比Yのより好ましい範囲は $0.05 \leq Y \leq 1.0$ であり、更に好ましい範囲は $0.1 \leq Y \leq 0.8$ である。

【0047】原子比Zが前記範囲を外れると、水素吸蔵合金の水素放出特性及びサイクル特性が低下し、また大きな放電容量を有し、サイクル特性に優れた二次電池を実現することが困難になる。原子比Zのより好ましい範囲は、 $3.3 \leq Z \leq 4.0$ である。

【0048】また、本発明に係る第2の水素吸蔵合金は、不純物としてC, N, O, F等の元素を特性を阻害しない範囲内含むことを許容する。なお、これらの不純物の含有量は各々1重量%以下であることが好ましい。

【0049】この水素吸蔵合金は、前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様な方法により作製される。

【0050】本発明に係る第2の水素吸蔵合金は、真空もしくは不活性雰囲気下において $300^\circ\text{C}$ 以上、 $1200^\circ\text{C}$ 未満の温度で熱処理が施されていることが好ましい。かかる熱処理により合金中のAB<sub>5</sub>相やAB<sub>2</sub>相等の存在量を低減することができるため、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性をより一層向上することができると共に、二次電池の高率放電特性及びサイクル寿命を更に改善することができる。また、熱処理温度が $1200^\circ\text{C}$ を越えると、合金の主相が分解して高い水素吸蔵・放出速度を得られなくなる恐れがある。熱処理温度のより好ましい範囲は、 $400^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ である。また、最適な熱処理時間は、熱処理温度により変動するものではあるが、目安として5~1000時間、好ましくは10~800時間、さらに好ましくは50~600時間が良い。

【0051】(第3の水素吸蔵合金) この第3の水素吸蔵合金は、下記一般式(3)で表される組成を有し、かつ断面における単位面積当たりのMg濃度が単位面積当たりの平均Mg濃度の0.5~2倍に相当する領域が70%以上である。

【0052】

$\text{Mg}_a\text{R}_{31-a-b}\text{T}_{2b}\text{Ni}_{1-x}\text{M}_3x \cdots (3)$

ただし、R3はYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種類の元素で、T2はCa, Ti, Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種類の元素、M3はCo, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, Li, P及びSから選ばれる少なくとも1種類の元素、原子比a、b、X及びZはそれぞれ $0.2 \leq a \leq 0.35$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0 < X \leq 2.0$ 、 $3 \leq Z \leq 3.8$ として規定される。

【0053】Mgの原子比aが前記範囲を外れると、水素吸蔵合金の水素放出特性及びサイクル特性が低下し、また大きな放電容量を有し、サイクル特性に優れた二次電池を実現することが困難になる。原子比aのより好ましい範囲は、 $0.25 \leq a \leq 0.32$ である。

【0054】R3としては、水素吸蔵合金電極の低コスト化を考慮すると、La, Ce, Pr, Nd及びYから選ばれる少なくとも1種の元素を使用することが好ましい。中でも、希土類元素の混合物であるミッシュメタルを使用することがより好ましい。かかるミッシュメタルとしては、例えば、CeがリッチなMm、LaがリッチなLm等を挙げることができる。

【0055】R3は、Ce含有量が20重量%未満(0重量%を含む)であることが好ましい。Ce含有量が20重量%を越えると、AB<sub>5</sub>型結晶構造を有する相が生じやすくなるため、断面におけるMg濃度が規制された領域量が70%よりも少なくなる可能性がある。

【0056】元素T2を含有させることによって、水素吸蔵合金の水素吸蔵量を著しく減少させることなく水素放出速度等の特性を向上させることができ、かつ水素吸蔵・放出に伴う合金の微粉化を抑制することができる。T2の原子比bが0.3を越えると、前述したような効果、つまり、水素放出特性の改善および微粉化の抑制がみられなくなり、二次電池の放電容量が低下する。原子比bが小さい方が二次電池のサイクル寿命が長くなる傾向が見られる。長寿命を確保する観点から、Tの原子比bの上限値は、0.2にすることが好ましい。

【0057】水素吸蔵合金に元素M3を含有させることによって、合金の水素吸蔵・放出速度のような水素吸蔵・放出特性を向上することができると共に、二次電池のサイクル特性を飛躍的に改善することができる。このように水素吸蔵・放出特性が改善されるのは、元素M3により合金内に侵入した水素の拡散や水素吸蔵合金の吸蔵・放出が容易になることなどが起因とするものと推測される。元素M3としては、Co, Mn, Fe, Al, Ga, Cu, Si, Cr, Liを用いることがより好ましい。元素M3の原子比Xが2.0を越えると、二次電池の放電容量が低下する。原子比Xのより好ましい範囲は $0.01 \leq X \leq 1.5$ であり、更に好ましい範囲は $0.05 \leq X \leq 1.0$ である。

【0058】原子比Zが前記範囲を外れると、水素吸蔵合金の水素放出特性及びサイクル特性が低下し、また大きな放電容量を有し、サイクル特性に優れた二次電池を実現することが困難になる。原子比Zのより好ましい範囲は、 $3.2 \leq Z \leq 3.7$ である。

【0059】水素吸蔵合金が塊状(例えば、インゴットやフレーク)である場合、水素吸蔵合金の断面における単位面積当たりのMg濃度は、電子線マイクロアナライザー(EPMA)により倍率50~1万倍で二次電子像または反射電子像を撮影し、Mgのマッピングを行うこ

とにより求めることができる。得られた単位面積毎のMg濃度から単位面積当たりの平均Mg濃度を算出し、単位面積毎に実際の濃度と平均値とを比較し、単位面積当たりのMg濃度が平均値の0.5~2.0倍である領域量を測定する。また、水素吸蔵合金が粉末状である場合、少なくとも5つの粉末について断面における単位面積当たりのMg濃度を前述した方法でそれぞれ測定し、各断面におけるMg濃度の分布を合算して単位面積当たりの平均Mg濃度を算出する。各断面毎に単位面積当たりのMg濃度と平均値とを比較し、単位面積当たりのMg濃度が平均値の0.5~2.0倍である領域量を測定する。断面毎の領域量から算出された平均値を水素吸蔵合金粉末の求める領域量とする。

【0060】水素吸蔵合金の断面において、単位面積当たりのMg濃度が単位面積当たりの平均Mg濃度の0.5~2倍に相当する領域が70%より少なくなると、Mgの偏析が大きくなるため、水素吸蔵・放出速度が低下し、また二次電池のサイクル寿命が低下する。Mgの偏析が大きいと二次電池のサイクル寿命が低下するのは、水素吸蔵合金中にアルカリ電解液に対して腐食酸化が進みやすい領域が存在するためであると推測される。また、前記領域は85%以上あることが好ましく、最も好ましい合金は断面における単位面積当たりのMg濃度が単位面積当たりの平均Mg濃度の0.7~1.5倍に相当する領域が85%以上あるものである。

【0061】また、本発明に係る第3の水素吸蔵合金は、不純物としてC、N、O、F等の元素を特性を阻害しない範囲内含むことを許容する。なお、これらの不純物の含有量は各々1重量%以下であることが好ましい。

【0062】この水素吸蔵合金は、前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様な方法により作製される。

【0063】本発明に係る第3の水素吸蔵合金は、真空中もしくは不活性雰囲気下において750℃以上、融点未満の温度で熱処理が施されていることが好ましい。かかる熱処理により合金中のAB<sub>5</sub>相やAB<sub>2</sub>相等の存在量を低減することができ、Mg濃度を均等にすることができると共に、格子歪みを緩和することができるため、水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性と、二次電池の放電容量並びにサイクル寿命をより一層向上することができる。熱処理温度のより好ましい範囲は、800℃~1100℃である。また、最適な熱処理時間は、熱処理温度により変動するものではあるが、目安として0.1~500時間、好ましくは0.5~100時間、さらに好ましくは1~20時間が良い。

【0064】本発明に係る第3の水素吸蔵合金の目的とする結晶構造を有する相は、包晶反応により生成すると考えられる。このため、前記熱処理を行う際、包晶反応が生じる温度領域では真空中もしくは不活性雰囲気下において20℃/min以下の速度で徐冷を行うことが好ましい。このような徐冷を行うことによってMg濃度の

分布をより均一なものにすることができる。具体的には、950℃で30分間保持した後、1℃/minの速度で800℃まで徐冷し、800℃で30分間保持し、その後炉冷または空冷する方法などを採用することができる。

【0065】以下、本発明に係る二次電池の一例である金属酸化物・水素二次電池（例えば、円筒形金属酸化物・水素二次電池）を図1を参照して説明する。

【0066】図1に示すように有底円筒状の容器1内には、正極2とセパレータ3と負極4とを積層してスパイラル状に捲回することにより作製された電極群5が収納されている。前記負極4は、前記電極群5の最外周に配置されて前記容器1と電気的に接触している。アルカリ電解液は、前記容器1内に収容されている。中央に孔6を有する円形の第1の封口板7は、前記容器1の上部開口部に配置されている。リング状の絶縁性ガスケット8は、前記封口板7の周縁と前記容器1の上部開口部内面の間に配置され、前記上部開口部を内側に縮径するカシメ加工により前記容器1に前記封口板7を前記ガスケット8を介して気密に固定している。正極リード9は、一端が前記正極2に接続、他端が前記封口板7の下面に接続されている。帽子形状をなす正極端子10は、前記封口板7上に前記孔6を覆うように取り付けられている。ゴム製の安全弁11は、前記封口板7と前記正極端子10で囲まれた空間内に前記孔6を塞ぐように配置されている。中央に穴を有する絶縁材料からなる円形の押え板12は、前記正極端子10上に前記正極端子10の突起部がその押え板12の前記穴から突出されるように配置されている。外装チューブ13は、前記押え板12の周縁、前記容器1の側面及び前記容器1の底部周縁を被覆している。

【0067】次に、前記正極2、負極4、セパレータ3およびアルカリ電解液について説明する。

【0068】1) 正極2

この正極2は、電解液中で安定して充放電が可能であれば良く、例えば、活物質として水酸化ニッケル粉末を含むものを用いることができる。

【0069】前記正極2は、例えば、活物質である水酸化ニッケル粉末に導電材料を添加し、結着剤および水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板に充填し、乾燥した後、成形することにより作製される。

【0070】前記水酸化ニッケル粉末は、亜鉛及びコバルトの群から選択した少なくとも1つの金属の酸化物もしくは水酸化物と水酸化ニッケルとの混合物を保持していることが好ましい。このような水酸化ニッケル粉末を含む正極と、本発明に係る水素吸蔵合金を含む負極とを備えたニッケル水素二次電池は、充放電容量及び低温での放電特性を著しく向上することができる。

【0071】前記導電材料としては、例えばコバルト酸

化物、コバルト水酸化物、金属コバルト、金属ニッケル、炭素等を挙げることができる。

【0072】前記結着剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール（PVA）を挙げることができる。

【0073】前記導電性基板としては、例えばニッケル、ステンレスまたはニッケルメッキが施された金属から形成された網状、スポンジ状、繊維状、もしくはフェルト状の金属多孔体を挙げることができる。

【0074】2) 負極4

この負極4は、前述した第1～第3の水素吸蔵合金から選ばれる少なくとも1種類の合金の粉末を含む。

【0075】水素吸蔵合金の粉碎は、不活性雰囲気中でハンマーミル、ピンミルなどの粉碎機を用いる方法を採用することができる。また、水素吸蔵合金粉末の平均粒径は、10～50 $\mu$ mにすることが好ましい。

【0076】前記負極は、例えば、以下の(1)、(2)に説明する方法によって作製される。

【0077】(1) 前述した水素吸蔵合金の粉末に導電材を添加し、結着剤および水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板に充填し、乾燥した後、成形することにより前記負極を作製する。

【0078】(2) 前述した水素吸蔵合金の粉末に導電材を添加し、結着剤と共に混練して合剤を調製し、前記合剤を導電性基板に保持させ、乾燥した後、成形することにより前記負極を作製する。

【0079】前記結着剤としては、前記正極2で用いたのと同様なものを挙げることができる。なお、前述した(2)の方法で負極を作製する場合、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を含むものが好ましい。

【0080】前記導電材としては、例えば、カーボンブラック等を挙げることができる。

【0081】前記導電性基板としては、例えば、パンチドメタル、エキスパンデッドメタル、ニッケルネットなどの二次元基板や、フェルト状金属多孔体や、スポンジ状金属基板などの三次元基板を挙げることができる。

【0082】3) セパレータ3

このセパレータ3は、例えばポリプロピレン不織布、ナイロン不織布、ポリプロピレン繊維とナイロン繊維を混織した不織布のような高分子不織布からなる。特に、表面が親水処理されたポリプロピレン不織布はセパレータとして好適である。

【0083】4) アルカリ電解液

このアルカリ電解液としては、例えば、水酸化ナトリウム（NaOH）の水溶液、水酸化リチウム（LiOH）の水溶液、水酸化カリウム（KOH）の水溶液、NaOHとLiOHの混合液、KOHとLiOHの混合液、KOHとLiOHとNaOHの混合液等を用いることができる。

【0084】以上説明した本発明に係る第1の水素吸蔵合金は、前述した(1)式で表される組成を有するため、水素吸蔵時及び放出時の平衡圧の平坦性を高めることができると共に、水素吸蔵時及び放出時の圧力差を低減することができる。かかる水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池は、放電時に長期間に亘り高い作動電圧を維持することができるため、放電容量及び充放電サイクル寿命を向上することができる。

【0085】本発明に係る第2の水素吸蔵合金は、前述した(2)式で表される組成を有するため、アルカリ水溶液による腐食酸化を抑制することができると共に、水素吸蔵・放出速度を向上することができる。かかる水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池は、高率（大電流）で放電した際の放電容量を向上することができ、かつ充放電サイクル寿命を向上することができる。

【0086】本発明に係る第3の水素吸蔵合金は、前述した(3)式で表される組成を有し、かつ断面における単位面積当たりのMg濃度が単位面積当たりの平均Mg濃度の0.5～2倍に相当する領域が70%以上であるため、水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を改善することができる。また、前記合金を含む負極を備えた二次電池は、放電容量及び充放電サイクル寿命を向上することができる。本発明の作用は明らかでないものの、以下に説明するメカニズムによるものと推測される。

【0087】すなわち、前述した(3)式で表される組成を有する水素吸蔵合金は、目的とする結晶構造を有する相の他に少なくともCaCu<sub>5</sub>型の結晶相か、あるいはMgCu<sub>2</sub>型の結晶相が存在している。このようにCaCu<sub>5</sub>型結晶相やMgCu<sub>2</sub>型結晶相が含まれるのは、目的とする結晶構造を有する相が包晶反応により生成するためであると考えられる。CaCu<sub>5</sub>型結晶相にはMgがほとんど存在せず、またMgCu<sub>2</sub>型結晶相は目的とする結晶相に比べてMgリッチになっている。よって、前記水素吸蔵合金は、Mg偏析を生じている。

【0088】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、Mg偏析度合いが二次電池のサイクル寿命に影響を及ぼすことを見出した。すなわち、断面において単位面積当たりのMg濃度がこれの平均値の0.5～2倍に相当する領域が70%未満であると、Mg偏析が大きいため、二次電池の充放電サイクル寿命が低下する。Mg偏析が大きい水素吸蔵合金は、アルカリ電解液による腐食酸化が進行しやすい領域が存在すると推測される。密閉形二次電池とした場合、充放電サイクルの進行に伴って腐食酸化と絶縁化が進むと同時に、電解液の不足（消費）、二次電池の内部抵抗の増大などが生じるため、長寿命を得られなくなる。

【0089】本願発明のように断面において単位面積当たりのMg濃度がこれの平均値の0.5～2倍に相当する領域を70%以上にするによって、Mg偏析を小

さくすることができるため、アルカリ電解液により腐食酸化を受ける領域を少なくすることができ、サイクル寿命及び放電容量を向上することができる。

【0090】また、本発明に係る第1～第3の水素吸蔵合金によれば、これまで他の合金を用いてきた各種応用分野（水素の貯蔵・輸送、熱の貯蔵・輸送、熱-機械エネルギーの変換、水素の分離・精製、水素同位体の分離、水素を活性物質とする電池、合成化学における触媒、温度センサー等）がより拡充され、さらには水素吸蔵合金利用の新しい分野の開拓にもつながり得ると考えられる。このように本発明の水素吸蔵合金は従来合金と比較して著しく特性が向上したものであり、工業的価値も高いものと思われる。

【0091】なお、前述した図1では正極と負極の間にセパレータを介して渦巻状に捲回し、有底円筒状の容器内に収納したが、本発明の二次電池はこのような構造に限定されない。例えば、正極と負極との間にセパレータを介し、これを複数枚積層した積層物を有底矩形筒状の容器内に収納して角形二次電池にも同様に適用できる。

【0092】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0093】（実施例1～13および比較例1～5）下\*

\* 記表1に示される組成となるように各元素を秤量し、アルゴン雰囲気下で高周波溶解にて合金インゴットを得た。つづいて、各合金インゴットにアルゴン雰囲気下で960℃で12時間の熱処理を施した。なお、表1中のMmは12重量%のLa、60重量%のCe、10重量%のPr及び18重量%のNdからなる。

【0094】得られた水素吸蔵合金を粉砕し、篩い分けを行うことにより粒径が20μm以上、150μm以下の水素吸蔵合金粉末を得た。

10 【0095】得られた実施例1～13及び比較例1～5の水素吸蔵合金粉末について、ジーベルツ法により70℃、10気圧未満の水素圧下で圧力-組成等温線を測定し、 $(H/M) = 0.8$ での水素放出時の水素圧を $P_1$ 及び $(H/M) = 0.2$ での水素放出時の水素圧を $P_2$ とし、 $P_2/P_1$ を算出し、その結果を下記表1に併記する。また、 $(H/M) = 0.8$ での水素吸蔵時の水素圧を $P_{A0.8}$ 、 $(H/M) = 0.2$ での水素吸蔵時の水素圧を $P_{A0.2}$ 、 $(H/M) = 0.8$ での水素放出時の水素圧を $P_{D0.8}$ 及び $(H/M) = 0.2$ での水素放出時の水素圧を $P_{D0.2}$ とし、ヒステリシスとして比 $\{(P_{A0.2}/P_{D0.2}) / (P_{A0.8}/P_{D0.8})\}$ を算出し、その結果を下記表1に併記する。

【0096】

【表1】

	組 成	Ce 量 (重量%)	$P_1/P_2$	ヒステリ シス
実施例1	(La <sub>0.33</sub> Ce <sub>0.07</sub> Pr <sub>0.08</sub> Nd <sub>0.52</sub> ) <sub>0.78</sub> Mn <sub>0.22</sub> Ni <sub>2.8</sub> Co <sub>0.3</sub> Al <sub>0.03</sub> Mn <sub>0.1</sub>	7	4.8	1.25
実施例2	(La <sub>0.40</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.18</sub> Nd <sub>0.37</sub> ) <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> Ni <sub>3.0</sub> Mn <sub>0.1</sub> Bi <sub>0.05</sub>	5	5.2	1.32
実施例3	(La <sub>0.25</sub> Pr <sub>0.35</sub> Nd <sub>0.40</sub> ) <sub>0.73</sub> Mn <sub>0.27</sub> Ni <sub>2.7</sub> Fe <sub>0.3</sub>	0	4.6	1.18
実施例4	(La <sub>0.20</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.18</sub> Nd <sub>0.57</sub> ) <sub>0.77</sub> Mn <sub>0.23</sub> Ni <sub>3.2</sub> Cr <sub>0.1</sub> Al <sub>0.03</sub>	5	5.7	0.96
実施例5	(La <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.18</sub> Nd <sub>0.42</sub> Sm <sub>0.25</sub> ) <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> Ni <sub>2.9</sub> V <sub>0.01</sub> Ga <sub>0.02</sub>	5	4.5	0.91
実施例6	(La <sub>0.10</sub> Ce <sub>0.02</sub> Pr <sub>0.38</sub> Nd <sub>0.37</sub> Y <sub>0.13</sub> ) <sub>0.27</sub> Mn <sub>0.73</sub> Ni <sub>2.9</sub> Al <sub>0.02</sub> Cu <sub>0.05</sub>	2	4.4	0.85
実施例7	(La <sub>0.22</sub> Ce <sub>0.08</sub> Pr <sub>0.7</sub> ) <sub>0.70</sub> Mn <sub>0.30</sub> Ni <sub>3.1</sub> Sn <sub>0.03</sub>	8	4.5	0.95
実施例8	(La <sub>0.10</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.15</sub> Nd <sub>0.70</sub> ) <sub>0.69</sub> Mn <sub>0.31</sub> Ni <sub>3.0</sub> Si <sub>0.18</sub>	5	4.9	1.15
実施例9	(La <sub>0.35</sub> Ce <sub>0.04</sub> Pr <sub>0.11</sub> Nd <sub>0.40</sub> Sm <sub>0.10</sub> ) <sub>0.65</sub> Mn <sub>0.35</sub> Ni <sub>3.0</sub> P <sub>0.05</sub>	4	4.5	1.72
実施例10	(La <sub>0.18</sub> Ce <sub>0.02</sub> Pr <sub>0.21</sub> Nd <sub>0.49</sub> Sm <sub>0.10</sub> ) <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> Ni <sub>2.7</sub> Co <sub>0.2</sub> Cu <sub>0.1</sub>	2	4.7	0.83
実施例11	(La <sub>0.15</sub> Ce <sub>0.04</sub> Pr <sub>0.31</sub> Nd <sub>0.50</sub> ) <sub>0.77</sub> Mn <sub>0.23</sub> Ni <sub>2.9</sub> V <sub>0.04</sub> Nb <sub>0.03</sub>	4	4.9	0.98
実施例12	(La <sub>0.06</sub> Pr <sub>0.44</sub> Nd <sub>0.38</sub> Sm <sub>0.12</sub> ) <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> Ni <sub>2.9</sub> Zn <sub>0.02</sub> Sn <sub>0.06</sub>	0	4.6	1.12
実施例13	(La <sub>0.10</sub> Ce <sub>0.08</sub> Pr <sub>0.32</sub> Nd <sub>0.40</sub> Sm <sub>0.10</sub> ) <sub>0.69</sub> Mn <sub>0.31</sub> Ni <sub>3.1</sub> Si <sub>0.01</sub> Nb <sub>0.03</sub>	8	5.1	1.16
比較例1	(La <sub>0.62</sub> Ce <sub>0.08</sub> Pr <sub>0.20</sub> Nd <sub>0.10</sub> ) <sub>0.88</sub> Mn <sub>0.12</sub> Ni <sub>3.1</sub> Al <sub>0.15</sub>	8	4.8	2.79
比較例2	(La <sub>0.32</sub> Ce <sub>0.48</sub> Pr <sub>0.20</sub> ) <sub>0.72</sub> Mn <sub>0.28</sub> Ni <sub>3.0</sub> Mn <sub>0.5</sub>	48	10.6	2.84
比較例3	(La <sub>0.28</sub> Ce <sub>0.08</sub> Pr <sub>0.34</sub> Nd <sub>0.10</sub> Sm <sub>0.20</sub> ) <sub>0.65</sub> Mn <sub>0.35</sub> Ni <sub>3.6</sub> V <sub>0.05</sub> Nb <sub>0.03</sub>	8	10.1	2.25
比較例4	(La <sub>0.90</sub> Mn <sub>0.10</sub> ) <sub>0.78</sub> Mn <sub>0.22</sub> Ni <sub>3.1</sub> Zn <sub>0.25</sub>	60	5.9	2.45
比較例5	(La <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> ) <sub>0.74</sub> Mn <sub>0.26</sub> Ni <sub>3.1</sub> Co <sub>0.35</sub>	60	5.4	3.15

102(b) →  
【0097】表1から明らかなように、前述した(1)式で表される組成を有する実施例1～13の水素吸蔵合金は、比較例1～5の水素吸蔵合金に比べて $P_2/P_1$ が小さく、水素吸蔵・放出時の平衡圧の平坦性に優れ、共に、比 $\{(P_{A0.2}/P_{D0.2}) / (P_{A0.8}/P_{D0.8})\} \times 50$

※が小さく、水素吸蔵・放出時の平衡圧の差を低減できることがわかる。

【0098】（実施例14～18及び比較例6～7）下記表2に示される組成となるように各元素を秤量し、アルゴン雰囲気下で高周波溶解にて合金インゴットを得

た。つづいて、各合金インゴットにアルゴン雰囲気下で950℃で12時間の熱処理を施した。なお、表2中のLm(1)は97重量%のLa、0.03重量%のCe、0.07重量%のPr及び2重量%のNdからなり、Lm(2)は47重量%のLa、2重量%のCe、13重量%のPr及び38重量%のNdからなる。

【0099】得られた水素吸蔵合金粒径が100 $\mu$ m以下となるように粉碎し、水素吸蔵合金粉末を得た。

【0100】次いで、実施例14~18及び比較例6~7の水素吸蔵合金について、図2に示す温度スキャンニング式水素吸蔵放出特性評価装置を用いて水素吸蔵速度を測定した。

【0101】図2は、水素吸蔵合金の評価に用いられる温度スキャンニング式水素吸蔵放出特性評価装置を示す概略図である。水素ボンベ31は、配管32を通して試料容器33に連結されている。前記配管32は、途中で分岐され、その分岐配管34の端部は真空ポンプ35に連結されている。圧力計36は、前記分岐配管34からさらに分岐された配管部分34aに取付けられている。前記水素ボンベ31と前記試料容器33の間の配管32部分には、前記ボンベ31側から第1、第2のバルブ37<sub>1</sub>、37<sub>2</sub>が介装されている。蓄圧容器38は、前記第1、第2のバルブ37<sub>1</sub>、37<sub>2</sub>間の前記配管32部分に連結されている。前記真空ポンプ35は、第3バルブ37<sub>3</sub>を介して前記分岐配管34aに接続されている。ヒータ39は、前記試料容器33に付設されている。熱電対40は、前記試料容器33内に挿入されている。コンピュータ41により制御される温度コントローラ42は、前記熱電対40および前記ヒータ39に接続され、前記熱電対40からの検出温度に基づいて前記ヒータ39の温度調節を行うようになっている。前記コンピュータ41で制御されるレコーダ43は、前記圧力計36および前記温度コントローラ42に接続されている。

【0102】実施例14~18及び比較例6~7の水素吸蔵合金粉末を前述した図2の試料容器33(雰囲気温度15℃)内に収納した。第1バルブ37<sub>1</sub>を閉じ、第2、第3のバルブ37<sub>2</sub>、37<sub>3</sub>を開き、真空ポンプ35を作動して前記配管32および分岐配管34及び蓄圧容器38内の空気を排気した。前記第2、第3のバルブ37<sub>2</sub>、37<sub>3</sub>を閉じた後、第1バルブ37<sub>1</sub>を開いて

水素ボンベ31から水素を供給して前記配管32および分岐配管34及び蓄圧容器38内を水素置換した。つづいて、第1バルブ37<sub>1</sub>を閉じ、この時点で圧力計36が示す系内の圧力から導入した水素量を算出した。ひきつづき、第2バルブ37<sub>2</sub>を開き、水素を前記試料容器33内に供給し、温度を熱電対40でモニターした。その後、前記試料容器33内の温度が一定となるようにコンピュータ41および温度コントローラ42で制御した。この時の前記容器33内の圧力変化を圧力計36により検出してそれをレコーダ43で記録した。

【0103】次いで、前記試料容器33内に一定量の水素の導入を開始してから1時間後までの各水素吸蔵合金中に吸蔵された水素量(H/M)を前記容器33内の圧力変化の検出から算出した。その結果を15℃における水素吸蔵速度(H/M $\cdot$ h<sup>-1</sup>)として下記表2に示す。

【0104】さらに、実施例14~18及び比較例6~7の水素吸蔵合金粉末を含む電極を負極として備えた試験セルを組み立て、高率放電特性を測定した。

【0105】まず、各合金粉末と電解銅粉末を重量比で1:2の割合で混合し、この混合体1gを10ton/cm<sup>2</sup>の圧力で5分間加圧することにより直径が10mmペレットを作製した。このペレットをニッケルの金網で挟み込み、周辺をスポット溶接して圧接し、ニッケルのリード線をスポット溶接することにより電極(負極)を作製した。

【0106】得られた負極を、それぞれ対極である焼結式ニッケル電極とともに8規定の水酸化カリウム水溶液にそれぞれ浸漬し、30℃において充放電試験を行った。充放電条件は、水素吸蔵合金1g当たり100mAの電流で5時間充電した後、10分間休止し、水素吸蔵合金1g当たり100mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.7Vになるまで放電を行うものにした。放電容量が一定の値になるまでこの充放電サイクルを繰り返す。この時の放電容量をC<sub>max</sub>とした。次いで、放電状態で45℃にて1週間放置した。その後、C<sub>max</sub>の120%充電を行った後、3Cで放電した際の放電容量C<sub>3c</sub>を測定し、C<sub>max</sub>に対するC<sub>3c</sub>の比(C<sub>3c</sub>/C<sub>max</sub>)を算出し、その結果を下記表2に併記する。

【0107】

【表2】

	組成	水素吸蔵速度 (H/M・h <sup>-1</sup> )	高率放電特性 (C <sub>3C</sub> /C <sub>max</sub> )
実施例 14	W <sub>90.20</sub> La <sub>(2)</sub> 0.80Ni <sub>2.9</sub> Al <sub>0.3</sub> W <sub>0.1</sub> Co <sub>0.6</sub>	1.0	0.92
実施例 15	W <sub>90.15</sub> La <sub>(2)</sub> 0.75Zr <sub>0.05</sub> Ni <sub>2.7</sub> Al <sub>0.4</sub> W <sub>0.15</sub> Co <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.05</sub> Cu <sub>0.1</sub>	1.1	0.95
実施例 16	W <sub>90.10</sub> La <sub>(2)</sub> 0.89Li <sub>0.01</sub> Ni <sub>2.9</sub> Al <sub>0.5</sub> W <sub>0.1</sub> Co <sub>0.5</sub> W <sub>0.03</sub> Sn <sub>0.02</sub> W <sub>0.01</sub> P <sub>0.01</sub> Si <sub>0.05</sub>	0.9	0.90
実施例 17	W <sub>90.20</sub> La <sub>(2)</sub> 0.77Sr <sub>0.03</sub> Ni <sub>2.4</sub> Al <sub>0.4</sub> W <sub>0.25</sub> Co <sub>0.5</sub> W <sub>0.01</sub> B <sub>0.01</sub> Ta <sub>0.03</sub>	1.0	0.91
実施例 18	W <sub>90.22</sub> La <sub>(2)</sub> 0.72Ti <sub>0.06</sub> Ni <sub>2.3</sub> Al <sub>0.35</sub> W <sub>0.3</sub> Co <sub>0.6</sub> P <sub>0.01</sub> Sn <sub>0.02</sub> Zr <sub>0.01</sub> Cu <sub>0.01</sub>	1.1	0.93
比較例 6	W <sub>90.20</sub> La <sub>(1)</sub> 0.80Ni <sub>3.0</sub> Al <sub>0.1</sub> W <sub>0.1</sub> Co <sub>0.6</sub>	0.5	0.75
比較例 7	W <sub>90.15</sub> La <sub>(1)</sub> 0.75Zr <sub>0.05</sub> Ni <sub>2.8</sub> Al <sub>0.1</sub> W <sub>0.15</sub> Co <sub>0.6</sub> Cr <sub>0.05</sub> Cu <sub>0.05</sub>	0.6	0.78

102(h) →

【0108】表2から明らかなように、前述した(2)式で表される組成を有する実施例14～18の水素吸蔵合金は、Al量が少ない組成の比較例6～7の水素吸蔵合金に比べて水素吸蔵・放出速度が速いことがわかる。

【0109】また、前述した(2)式で表される組成を有する水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例14～18の二次電池は、Al量が少ない組成の水素吸蔵合金を含む負極を備えた比較例6～7の二次電池に比べて、高温環境下で放置した後に高率で放電した際の容量維持率が高いことがわかる。

【0110】(実施例19～38及び比較例8～10) 下記表3に示される組成となるように各元素を秤量し、アルゴン雰囲気下で高周波誘導炉で溶解し、水冷銅鋳型に注湯・固化して合金インゴットを得た。つづいて、アルゴン雰囲気下で各合金インゴットに下記表4に示す条件で熱処理を施した。なお、表3中のLm(1)は98重量%のLa、0.02重量%のCe、0.08重量%のPr及び1重量%のNdからなり、Lm(2)は48重量%のLa、4重量%のCe、13重量%のPr及び35重量%のNdからなり、Mmは38重量%のLa、47.3重量%のCe、5.5重量%のPr、9重量%のNd及び0.2重量%のSmからなる。

【0111】得られた実施例19～38及び比較例8～10の水素吸蔵合金インゴットについて、断面における単位面積当たりのMg濃度が平均値の0.5～2.0倍である領域量を測定し、その結果を表4に併記する。この測定方法を実施例29の水素吸蔵合金を例にして説明する。実施例29の水素吸蔵合金インゴットの断面を電子線マイクロアナライザー(EPMA)により倍率200倍で反射電子像を撮影した。得られた反射電子像を図3に示す。得られた反射電子像についてMgのマッピングを行い、単位面積毎のMgカウント数(Mg濃度)を測定し、Mgカウント数毎に断面に占める面積率を求めた。その結果を図4に示す。なお、図4の横軸は単位面積当たりのMgカウント数で、縦軸は断面における面積率である。この図4に示されるMgカウント数の分布図から単位面積当たりの平均Mgカウント数を算出した。この場合、単位面積当たりの平均Mgカウント数は315であった。次いで、単位面積毎に実際のカウント数とこの平均値とを比較し、単位面積当たりのMgカウント\*50

\*数が平均値の0.5～2.0倍である領域量を求めた。

【0112】実施例29の水素吸蔵合金は、前記領域の量が99%であり、前述した図3の反射電子像から明かなようにMgが偏析している箇所がほとんど存在しないことがわかる。

【0113】次いで、実施例19～38及び比較例8～10の水素吸蔵合金インゴットを平均粒径が35μmとなるようにアルゴン雰囲気にて粉碎し、水素吸蔵合金粉末を得た。

20 【0114】次いで、実施例19～38及び比較例8～10の水素吸蔵合金粉末について、前述した図2に示す温度スキャンニング式水素吸蔵放出特性評価装置を用いて10℃における水素吸蔵速度(H/M・h<sup>-1</sup>)を測定し、その結果を下記表5に示す。

【0115】さらに、実施例19～38及び比較例8～10の水素吸蔵合金粉末を含む電極を負極として備えた試験セルを組み立て、放電容量及びサイクル寿命を測定した。

30 【0116】まず、各合金粉末と電解銅粉末を重量比で1:3の割合で混合し、この混合体1gを10ton/cm<sup>2</sup>の圧力で5分間加圧することにより直径が10mmペレットを作製した。このペレットをニッケルの金網で挟み込み、周辺をスポット溶接して圧接し、ニッケルのリード線をスポット溶接することにより電極(負極)を作製した。

40 【0117】得られた負極を、それぞれ対極である焼結式ニッケル電極とともに8規定の水酸化カリウム水溶液にそれぞれ浸漬し、45℃において充放電試験を行った。充放電条件は、水素吸蔵合金1g当たり200mAの電流で2.5時間充電した後、10分間休止し、水素吸蔵合金1g当たり200mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.7Vになるまで放電を行うものにした。このような充放電サイクルを繰り返し、最大放電容量及びサイクル寿命を測定し、その結果を下記表5に併記する。但し、サイクル寿命は、放電容量が最大放電容量の70%まで低下した際のサイクル数とする。

【0118】また、実施例19～38及び比較例8～10の水素吸蔵合金粉末を用いて以下に説明する密閉形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0119】各水素吸蔵合金粉末100重量部に対して

ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)1重量部、ポリアクリル酸ナトリウム0.2重量部、カルボキシメチルセルロース0.2重量部及び水50重量部添加し、攪拌してペースト状にし、穿孔ニッケルメッキ鉄薄板に塗布、乾燥し、塗工板を作製した。この塗工板をロールプレスで調厚した後、裁断し、水素吸蔵合金量が8gの負極を作製した。

【0120】また、公知技術により容量が1500mAhのペースト式ニッケル正極を作製した。

【0121】前記負極と前記正極との間にセパレータとしてアクリル酸がグラフト重合されたポリオレフィン製不織布を介して、渦巻状に捲回して電極群を作製した。前記電極群と7mol/LのKOH、0.5mol/LのNaOH及び0.5mol/LのLiOHからなるアルカリ電解液2.4mlを有底円筒状容器内に収納し、封口することにより公称容量が1500mAhで、AA\*

\*サイズの密閉形円筒状ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0122】得られた実施例19~38及び比較例8~10の二次電池について、封口後24時間室温で放置した後、150mAの電流で15時間充電、150mAの電流で電池電圧が0.8Vになるまで放電する充放電サイクルを5回行った。ひきつづき、45℃の環境下で1500mAの電流で充電し、充電時の最大電圧から10mV低下したときに充電を終了するΔV法にて充電を行った後、1500mAの電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電する充放電サイクルを繰り返す、放電容量が初期容量の70%に低下するまでの充放電サイクル数を測定し、その結果を下記表5に併記する。

【0123】

【表3】

	組成	Ce量(重量%)
実施例19	La <sub>0.71</sub> W <sub>0.29</sub> Ni <sub>2.9</sub> Co <sub>0.3</sub> Al <sub>0.07</sub>	0
実施例20	La <sub>0.5</sub> Pr <sub>0.22</sub> W <sub>0.28</sub> Ni <sub>3.02</sub> Co <sub>0.25</sub> Cr <sub>0.02</sub> Al <sub>0.03</sub>	0
実施例21	La <sub>0.48</sub> Nd <sub>0.22</sub> W <sub>0.3</sub> Ni <sub>2.9</sub> Co <sub>0.2</sub> Cu <sub>0.05</sub> Mn <sub>0.07</sub>	0
実施例22	La(1) <sub>0.68</sub> W <sub>0.32</sub> Ni <sub>2.83</sub> Cu <sub>0.1</sub> Cr <sub>0.05</sub> Al <sub>0.03</sub> Nb <sub>0.01</sub>	0.02
実施例23	La(2) <sub>0.78</sub> W <sub>0.22</sub> Ni <sub>3.09</sub> Co <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.05</sub> Si <sub>0.01</sub>	4
実施例24	La <sub>0.52</sub> Ce <sub>0.05</sub> Sm <sub>0.15</sub> W <sub>0.28</sub> Ni <sub>2.8</sub> Mn <sub>0.05</sub> Co <sub>0.45</sub> Cr <sub>0.02</sub> Zn <sub>0.01</sub>	5
実施例25	La(1) <sub>0.7</sub> Y <sub>0.03</sub> W <sub>0.27</sub> Ni <sub>3.01</sub> Co <sub>0.25</sub> Al <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.03</sub> Sn <sub>0.02</sub>	0.02
実施例26	La(1) <sub>0.3</sub> La(2) <sub>0.36</sub> W <sub>0.34</sub> Ni <sub>2.54</sub> Co <sub>0.53</sub> Mn <sub>0.1</sub> W <sub>0.01</sub> Al <sub>0.05</sub> Pb <sub>0.01</sub>	0.02
実施例27	La(2) <sub>0.74</sub> W <sub>0.26</sub> Ni <sub>3.05</sub> Co <sub>0.33</sub> Mn <sub>0.1</sub> W <sub>0.01</sub> B <sub>0.01</sub>	4
実施例28	La(1) <sub>0.4</sub> La(2) <sub>0.18</sub> W <sub>0.16</sub> W <sub>0.26</sub> Ni <sub>3.0</sub> Co <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.08</sub> Ga <sub>0.02</sub> Si <sub>0.02</sub>	0.02
実施例29	La(2) <sub>0.72</sub> W <sub>0.28</sub> Ni <sub>2.67</sub> Co <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.1</sub> Al <sub>0.04</sub>	4
実施例30	La(1) <sub>0.3</sub> La(2) <sub>0.35</sub> W <sub>0.3</sub> Ca <sub>0.05</sub> Ni <sub>2.71</sub> Co <sub>0.35</sub> Al <sub>0.04</sub> Ta <sub>0.02</sub> Li <sub>0.01</sub>	0.02
実施例31	La(2) <sub>0.74</sub> W <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.01</sub> Ni <sub>3.11</sub> Co <sub>0.3</sub> Cu <sub>0.05</sub> Cr <sub>0.05</sub> Al <sub>0.02</sub>	4
実施例32	La(2) <sub>0.71</sub> W <sub>0.28</sub> Hf <sub>0.01</sub> Ni <sub>3.1</sub> Cr <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.05</sub> Al <sub>0.02</sub> Pb <sub>0.01</sub>	4
実施例33	La(2) <sub>0.71</sub> W <sub>0.28</sub> Zr <sub>0.01</sub> Ni <sub>2.71</sub> Co <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.05</sub> Al <sub>0.05</sub>	4
実施例34	La(2) <sub>0.74</sub> W <sub>0.24</sub> Ti <sub>0.02</sub> Ni <sub>3.18</sub> Co <sub>0.33</sub> Si <sub>0.05</sub> Nb <sub>0.02</sub> Al <sub>0.02</sub>	4
実施例35	La(2) <sub>0.71</sub> W <sub>0.28</sub> Zr <sub>0.01</sub> Ni <sub>2.8</sub> Co <sub>0.28</sub> Mn <sub>0.05</sub> Al <sub>0.05</sub> Cr <sub>0.02</sub> Y <sub>0.02</sub> Pb <sub>0.01</sub>	4
実施例36	La(1) <sub>0.6</sub> W <sub>0.14</sub> W <sub>0.24</sub> Zr <sub>0.02</sub> Ni <sub>3.37</sub> Cu <sub>0.1</sub> Cr <sub>0.1</sub> B <sub>0.01</sub>	0.02
実施例37	La(1) <sub>0.6</sub> W <sub>0.14</sub> W <sub>0.25</sub> Ti <sub>0.01</sub> Ni <sub>2.93</sub> Co <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.05</sub> Zn <sub>0.05</sub>	0.02
実施例38	La(2) <sub>0.7</sub> W <sub>0.31</sub> Zr <sub>0.01</sub> Ni <sub>2.87</sub> Co <sub>0.18</sub> Ga <sub>0.02</sub> Ta <sub>0.01</sub> Si <sub>0.05</sub>	4
比較例8	La(2) <sub>0.75</sub> W <sub>0.25</sub> Ni <sub>3.25</sub> Co <sub>0.3</sub>	4
比較例9	W <sub>0.7</sub> W <sub>0.29</sub> Zr <sub>0.01</sub> Ni <sub>3.11</sub> Co <sub>0.4</sub>	47.3
比較例10	W <sub>0.74</sub> W <sub>0.26</sub> Ni <sub>3.01</sub> Co <sub>0.4</sub> Al <sub>0.05</sub>	47.3

【0124】

※ ※【表4】

	熱処理条件	合金中のMg濃度が平均値の0.5~2倍の範囲である領域の割合
実施例19	900°C×5hrs.	93%
実施例20	900°C×10hrs.	91%
実施例21	930°C×5hrs.	90%
実施例22	920°C×5hrs.	89%
実施例23	950°C×5hrs.	82%
実施例24	980°C×5hrs.	90%
実施例25	900°C×1hr.+3°C/min.で徐冷+800°C×30min.	97%
実施例26	930°C×1hr.+1°C/min.で徐冷+820°C×1hr.	95%
実施例27	960°C×10min.+0.5°C/min.で徐冷+850°C×1hr.	96%
実施例28	950°C×30min.+5°C/min.で徐冷+850°C×1hr.	98%
実施例29	950°C×2hrs.+0.07°C/min.で徐冷+800°C×30min.	99%
実施例30	940°C×1hr.+0.8°C/min.で徐冷+820°C×1hr.	95%
実施例31	930°C×1hr.+0.3°C/min.で徐冷+800°C×1hr.	95%
実施例32	930°C×2hr.+0.2°C/min.で徐冷+820°C×1hr.	94%
実施例33	930°C×1hr.+2°C/min.で徐冷+800°C×1hr.	92%
実施例34	950°C×1hr.+3°C/min.で徐冷+820°C×1hr.	91%
実施例35	950°C×2hr.+0.4°C/min.で徐冷+850°C×10min.	98%
実施例36	930°C×1hr.+1°C/min.で徐冷+820°C×1hr.	94%
実施例37	960°C×1hr.+0.5°C/min.で徐冷+850°C×30min.	96%
実施例38	970°C×1hr.+0.8°C/min.で徐冷+800°C×1hr.	92%
比較例8	700°C×10hrs.	65%
比較例9	820°C×1hr.+1°C/min.で徐冷+820°C×1hr.	60%
比較例10	800°C×1hr.+3°C/min.で徐冷+600°C×1hr.	63%

【0125】

\* \* 【表5】

	水素吸蔵速度 (H/M·h <sup>-1</sup> )	放電容量 (mAh/g)	サイクル寿命	密閉型二次電池の サイクル寿命
実施例19	0.96	330	280	180
実施例20	0.90	350	300	220
実施例21	1.06	356	320	230
実施例22	1.10	340	290	240
実施例23	1.07	330	330	225
実施例24	0.98	300	335	250
実施例25	0.97	310	295	230
実施例26	1.08	335	310	225
実施例27	1.11	320	300	220
実施例28	1.06	335	305	235
実施例29	0.99	350	320	250
実施例30	1.00	340	285	235
実施例31	1.08	335	310	230
実施例32	0.92	330	320	235
実施例33	0.97	325	310	230
実施例34	0.96	320	320	225
実施例35	1.01	335	310	235
実施例36	1.04	310	300	215
実施例37	0.98	320	305	200
実施例38	1.15	300	295	205
比較例8	0.4	280	100	80
比較例9	0.3	100	200	20
比較例10	0.5	120	250	30

【0126】表3～表5から明らかなように、下記一般式(3)で表される組成を有し、かつ断面において単位面積当たりのMg濃度が平均値の0.5～2倍である領域が70%以上存在する実施例19～38の水素吸蔵合金は、前記領域が70%に満たない比較例8～10の水素50

※素吸蔵合金に比べて、水素吸蔵・放出速度が高いことがわかる。

【0127】また、下記一般式(3)で表される組成を有し、かつ断面において単位面積当たりのMg濃度が平均値の0.5～2倍である領域が70%以上存在する水



素吸蔵合金を含む負極を備える実施例19～38の二次電池は、前記領域が70%に満たない水素吸蔵合金を含む負極を備える比較例8～10の二次電池に比べて、放電容量が高く、かつ充放電サイクル寿命が長いことがわかる。

【0128】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、水素吸蔵時及び放出時の平衡圧の平坦性が高く、かつ水素吸蔵時及び放出時の圧力差が低減された水素吸蔵合金を提供することができる。また、本発明によれば、水素吸蔵・放出速度が向上された水素吸蔵合金を提供することができる。さらに、本発明によれば、高容量で、かつ長寿命な二次電池を提供することができる。また、本発明によれば、水素吸蔵合金がアルカリ電解液で腐食酸化されるのが抑制され、高率放電特性が向上された二次電池を提供することができる。また、本発明によれば、水素吸蔵合金がアルカリ電解液で腐食酸化されるのが抑制され、放電容量及び充放電サイクル寿命が向上された二次電池提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる二次電池の一例を示す部分切欠斜視図。

【図2】実施例で用いられる温度スキャン式水素吸蔵放出特性評価装置を示す概略図。

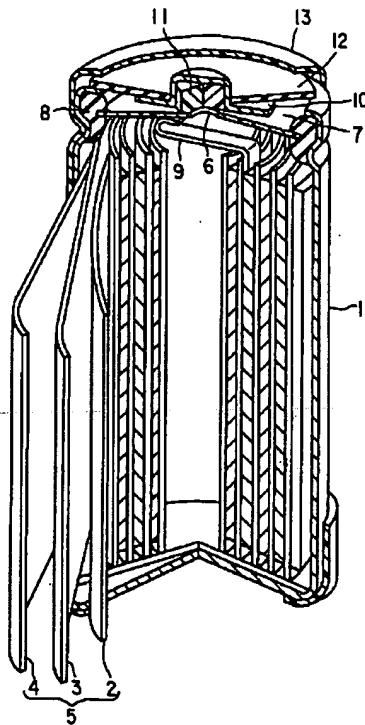
【図3】実施例29の水素吸蔵合金における電子線マイクロアナライザー（EPMA）により倍率200倍で撮影された反射電子像に示される金属組織の写真。

【図4】実施例29の水素吸蔵合金におけるMgカウント数の分布を示す特性図。

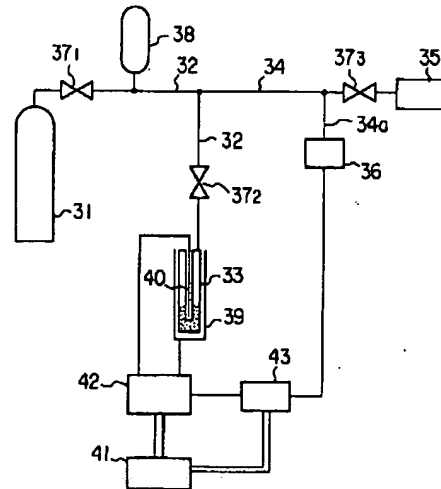
【符号の説明】

- 1…容器、
- 2…正極、
- 3…セパレータ、
- 4…負極、
- 5…電極群、
- 7…封口板、
- 8…絶縁ガasket。

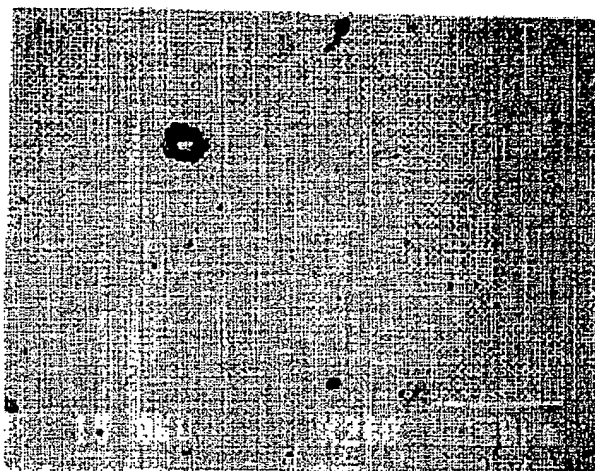
【図1】



【図2】

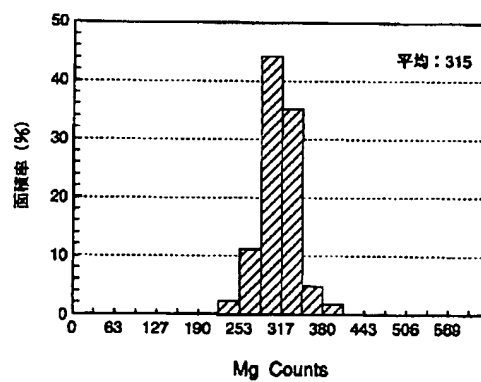


【図3】



100 μm

【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 吉田 秀紀  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝川崎事業所内  
(72)発明者 稲葉 隆道  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝川崎事業所内

(72)発明者 山本 雅秋  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝川崎事業所内  
Fターム(参考) 5H003 AA02 AA03 AA04 BB02 BD00  
BD04  
5H028 AA02 AA05 AA06 EE01 FF02  
HH00 HH01